Série A, N° 994
N° d'ordre 1018

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par

Patrick GRAFFIN

1ère THÈSE : SUR QUELQUES CAS DE TRANSPOSITION HOMO-ALLYLIQUE VINYLOGUE.

2ème THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Décembre 1962, devant la Commission d'Examen

MM. NORMANT	Président
JULIA M...	Examinateurs
RIGAUDY	

Série A, N° 994
N° d'ordre 1018

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Sciences)

par

Patrick GRAFFIN

1ère THÈSE : SUR QUELQUES CAS DE TRANSPOSITION HOMO-ALLYLIQUE VINYLOGUE.

2ème THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Décembre 1962, devant la Commission d'Examen

MM.	NORMANT	Président
	JULIA M...	Examinateurs
	RIGAUDY	Examinateurs

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen .... Zamansky

G. Julia	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
de Broglie	T	Théories physiques.
Prenant	T	Anatomie et histologie comparées.
Grassé	T	Evolution des êtres organisés.
Prévost	T	Chimie organique.
Chaudron	T	Chimie appliquée.
Wyart	T	Minéralogie et Cristallogr.
Teissier	T	Zoologie.
Mangenot	T	Biologie végétale (Orsay).
P. Auger	T	Physique quantique et relativité.
Monnier	T	Physiologie générale.
Piveteau	T	Paléontologie.
Rocard	T	Physique (E.N.S.).
H. Cartan	T	Mathématiques (E.N.S.).
Laffitte	T	Chimie générale.
Favard	T	Géométrie supérieure.
Coulomb	T	Physique du Globe.
Mlle Cousin	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).
Chrétien	T	Chimie minérale.
P. Drach	T	Zoologie.
Kastler	T	Physique (E.N.S.).
Ephrussi	T	Génétique.
Rivière	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
Gautheret	T	Biologie Vég. (P.C.B.).
Lucas	T	Recherches physiques.
A. Thomas	T	Biologie cellulaire.
Arnulf	T	Optique appliquée.
M. Morand	T	Physique Enseignement.
Soleillet	T	Physique (P.C.B.).
Fortier	T	Mécanique expérimentale des fluides.
Danjon	T	Astronomie.
Petit	T	Biologie maritime.
Queney	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
Gallien	T	Embryologie.
Eichhorn	T	Botanique.
de Cugnac	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle Cauchois	T	Chimie physique.
Thellier	T	Physique du Globe.
L'Héritier	T	Biologie générale (Orsay).
Grivet	T	Radioélectricité (Orsay).
Poncin	T	Mécanique générale.
Dubreil	T	Arithmétique et théorie des nombres.
Quélet	T	Chimie organique.
Cagniard	T	Géophysique appliquée.
Champetier	T	Chimie macromoléculaire.
Cuvillier	T	Micropaléontologie.
Jung	T	Pétrographie.
Trillat	T	Microscopie et diffraction électronique.
Wiemann	T	Chimie organique et structurale.
Jacquinot	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
Vassy	T	Physique de l'atmosphère.
Destouches	T	Théories physiques.
Amiel	T	Chimie générale.
Hocart	T	Minéralogie et Cristallogr.
J.-P. Mathieu	T	Physique (Optique).
Couteaux	T	Biologie animale (P.C.B.).
May	T	Zoologie (Orsay).
Choquet	T	Th. des fonct. et Topologie.
Feldmann	T	Biologie Végétale marine.
Guinier	T	Physique des solides (Orsay).
Jost	T	Physiologie comparée.
Fortet	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
Schwartz	T	Calcul différentiel et intégral.
Chouard	T	Physiologie végétale.
Malavard	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
Brelot	T	Calcul diff. et intégral.
Normant	T	Synthèse organique générale.
Bénard	T	Chimie Minérale.
Buvat	T	Botanique (E.N.S.).
Dugue	T	Statistiques mathématiques.
Soulairac	T	Psychophysiologie.
Ulrich	T	Physiologie végét.
Maréchal	T	Optique théorique et appliquée.
Kirrmann	T	Théories chimiques.
Chadefaud	T	Botanique.
Mlle Le Breton	T	Physiologie de la nutrition.
Salem	T	Mathématiques générales.
Lelong	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
Devillers	T	Anatomie et Histologie comparées.
Ehresmann	T	Topologie algébrique.
Françon	T	Physique (S.P.C.N.).
Glangeaud	T	Géographie physique et géologie dynamique.
Godement	T	Mathématiques (M.P.C.).
Pisot	T	Tech. Mathém. de la Phys.
E. Roch	T	Géologie.
Schatzmann	T	Astrophysique.
Termier	T	Paléontologie stratigraphique.
Zamansky	T	Mathématiques générales.
Lennuier	T	Physique (M.G.P.).
Rizet	T	Génétique (Orsay).
Routhier	T	Géologie appliquée.
Mme Tonnelat	T	Physique Théorique.
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.).
Souchay	T	Chimie générale.
Aigrain	T	Electrotechnique générale.
Brusset	T	Chimie systématique.
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme Chaix	T	Chimie biologique.

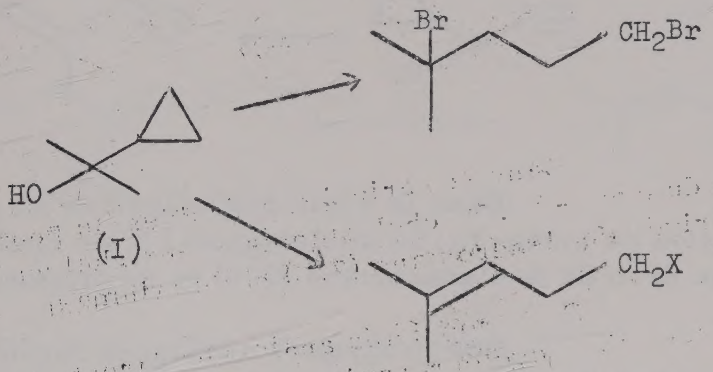
Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.).
Piaux	T	Chimie (M.P.C.).
Brun	T	Mécan. théorique des Fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Mme Dubreil	T	Mathématiques (Agreg.)
Mme Lelong	T	Mathématiques (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
Cotte	T	Physique électricité.
J.-E. Dubois	T	Chimie organique.
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.).
André Michel	T	Chimie minérale (Orsay).
Olmer	T	Energétique général.
Rouault	T	Electricité (Orsay).
Gauthier	T	Mécanique appliquée.
Barchewitz	T	Chimie physique.
Brossel	T	Physique atomique.
Buser		Physiologie comparée.
Camus		Physiologie Vég. B.M.P.V.
Castaing	T	Physique (Orsay).
Curien	T	Minéralogie et Cristallogr.
Moyse	T	Physiologie végét. (Orsay).
Noirot		Evolution des Etres organ.
Pannetier	T	Chimie générale (Orsay).
Possompes	T	Zoologie.
Pullmann	T	Chimie théorique.
Teillac	T	Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).
Tonnelat	T	Biologie physico-chimique.
Ville	T	Econométrie.
Willemart		Chimie (P.C.B.).
Dodé	T	Chimie (Orsay).
Freymann	T	Recherches physiques.
Guinochet	T	Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).
Rollet	T	Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien	T	Chimie S.P.C.N.
Chevalley	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult	T	Electronique (Orsay).
Chapelle	T	Physique (Orsay).
Delange	T	Mathématiques (Orsay).
Deny	T	Mathématiques gén. (Orsay).
Germain	T	Mécanique théorique des fluides.
G. Lucas	T	Géologie.
Allard	T	Chimie physique.
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).
Bricart	T	Météorologie et Physique de l'Atmosphère.
Mme Albe-Fessard	T	Psychophysiologie.
Friedel		Physique des solides (Orsay).
M. Julia		Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
Lender	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
Magat		Physico-chimie des rayonnements.
Mlle Quintin	T	Electrochimie.
Monod	T	Chimie du Métabolisme.
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay).
de Possel	T	Analyse numérique.
Charlot	T	Chimie analytique.

Haissinsky	T	Radiochimie.
Lemée	T	Physiologie Vég. B.M.P.V. (Orsay).
Guérin	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
M. Chatelet		Chimie (P.C.B.).
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay).
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.).
Louis Michel		Phys. théor. des Htes Energ. (Orsay).
Bergérard		Zoologie (Orsay).
Bertein		Electronique (Orsay).
Bouissières		Chimie des radioéléments (Orsay).
Mme Couture		Thermodynamique et Mécanique physique.
Ellenberger		Géologie appli. sur le terr.
Franc		Biologie animale (P.C.B.).
Schnell		Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowski		Physiologie générale.
Acher		Chimie biologique (Orsay).
Baudoin		Biologie animale P.C.B.
Beaumont		Biologie animale S.P.C.N.
Blamont		Géophysique Ionosphère.
Bourreau		Botanique.
D. Curie		Physique (M.G.P.).
Durand-Delga		Géologie.
Fréon	T	Chimie organique (Orsay).
Heller		Physiologie végétale.
Tortrat		Calcul des probabilités.
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.).
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.).
Daudel	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat	T	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Mlle Veil		Physiologie générale.
Lwoff	T	Microbiologie.
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe	T	Métallur. des métaux nucl.
Brochard	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
Cabannes	T	Mécanique générale.
Lesieur	T	Math. (M.P.C.) (Orsay).
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay).
Caire		Géographie phys. et Géol. dynamique.
Comolet		Mécanique des Fluides.
Corabœuf		Physiologie animale.
Delloue		Physique de l'exosphère.
Gorenflot		Botanique II (Orsay).
Houillon		Biologie animale P.C.B.
Jullien J.		Chimie P.C.B.
Malgrange		Tech. math. de la Physique.
Olivier		Anthropologie.
Nozeran	T	Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre		Physique E.N.S. (Orsay).
Chevaugeon	T	Botanique (Orsay).
Kahane	T	Math. (Orsay).
Samuel	T	Math. E.N.S. féminines.
Kourganoff	T	Astronomie (Orsay).
Thiry	T	Mécanique céleste.

Secrétaire général .... R. Poullain

INTRODUCTION

C'est pour la première fois, en 1911 que des carbinols cyclopropaniques du type (I) ont été traités en milieu acide, Kishner et Klawikordow (1) ont montré que par action de l'acide bromhydrique fumant, le cyclopropyl-2 propanol-2 était transformé en dibromo-2,5 méthyl-2 pentane (II).

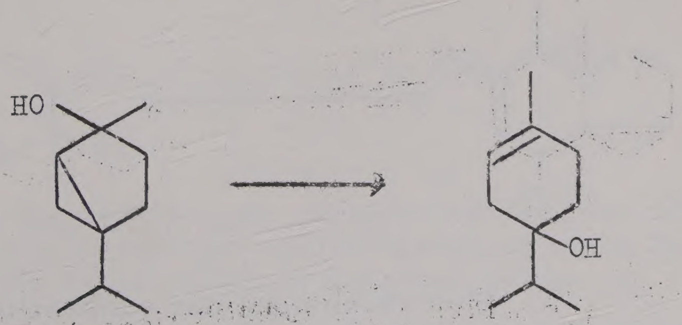


(II)

(I)

(III)

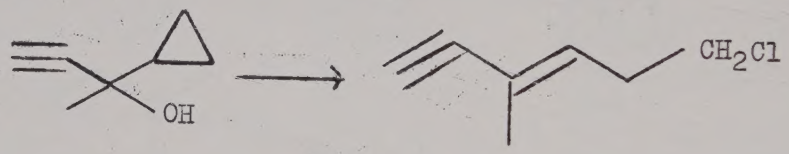
Mais auparavant, en 1908, O. Wallach (3) avait déja observé que le traitement de l'hydrate de sabinène par un acide minéral dilué conduisait au terpinéol.



Quelques années plus tard P. Bruylants et A. Dewael (2) ont obtenu par action des acides chlorhydrique et bromhydrique fumants sur l'alcool (I) les halogénures (III) ou X = Br ou Cl.

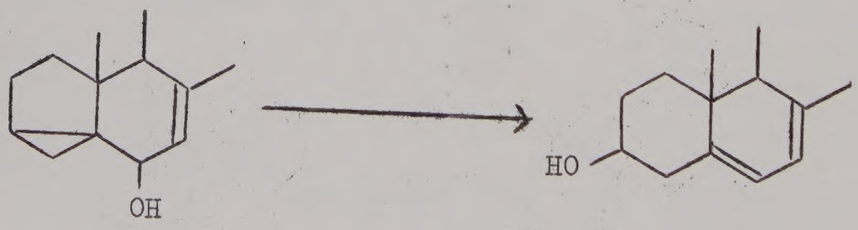
Cette réaction de transposition des alcools cyclopropaniques en composés β - γ éthyléniques a reçu le nom de transposition homoallylique proposé par S. Winstein (4).

De nombreux auteurs ont par la suite étudié cette réaction; citons notamment T. A. Favorskaya et S. A. Fridman (5) qui ont obtenu le chlorure (III) par action de l'acide chlorhydrique dilué. T. A. Favorskaya (6) a aussi transposé par l'acide chlorhydrique le méthyl éthynyl cyclopropyl carbinol en méthyl-3 choro-6 hexène-3 yne-1



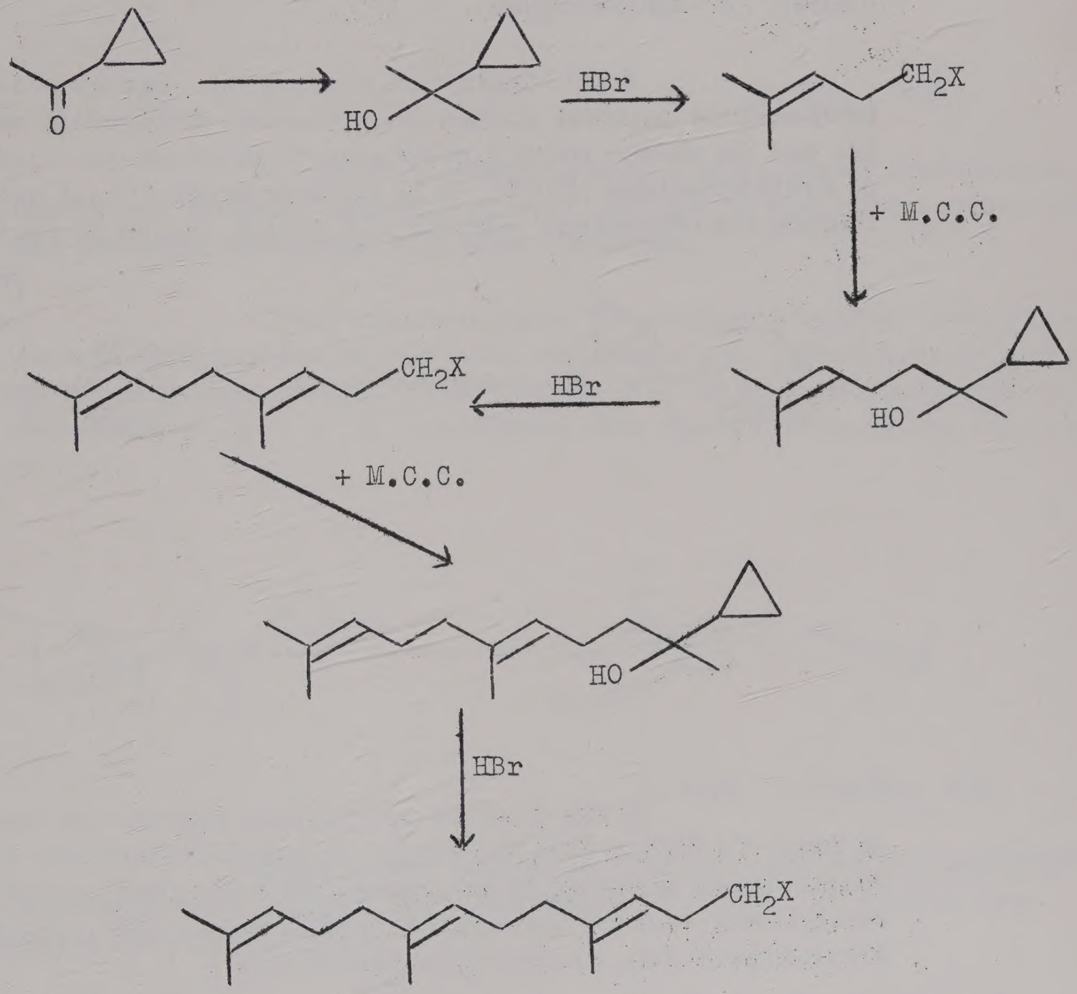
Dans la série des stéroïdes on peut citer l'isomérisation du cyclo-3α, 5α cholestanol-6 β en cholestérol (7) ainsi que des dérivés de l'androstane (7, 8) et du stigmastérol (9).

Des propriétés analogues furent observées pour des alcools vinyl cyclopropaniques dans les séries de l'ergostérol et du déhydrocholestérol (10) :



Plus récemment des publications de S. Julia, M. Julia et C. Huynh (11) ont montré que la transposition des tétralols cyclopropaniques, pouvait être orientée plus ou moins sélectivement selon la nature de l'agent acide utilisé.

Une méthode due à M. Julia, S. Julia et R. Guégan (12), utilisant des dérivés cyclopropaniques permet la synthèse de produits homoterpéniques selon le schéma suivant:



Les agents utilisés jusqu'à présent pour effectuer les transpositions d'alcools cyclopropaniques et en particulier ceux dérivés de la méthyl cyclopropyl cétone ont été les suivants:

- HCl et HBr (1,2,5,6,13,14,15).
- PCl_3 et PBr_3 (6,14,16,17)
- Phosgène dans le toluène (18)
- Acide benzoïque aqueux (14)
- Acide formique dilué (6,14,19,20)
- Acide sulfurique dilué (11,15,21)
- Acide acétique anhydre et acide sulfurique.(11)

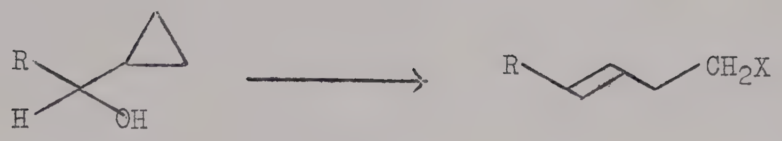
Les trois premiers réactifs orientent la transposition vers la formation d'halogénures β , γ -éthyléniques accompagnés de dihalogénures ou de diènes en quantités variables tandis que les trois suivants conduisent à la formation d'alcools β , γ -éthyléniques accompagnés de leurs esters benzoïques et formiques ou de dérivés du tétrahydrofuranne; le dernier réactif conduit aux acétates d'alcools β , γ -éthyléniques.

Sous l'influence des acides, certains alcools cyclopropaniques peuvent donner une réaction différente; on peut citer les cas du phényl méthyl cyclopropyl carbinol qui conduit à un alcool cyclobutanique (15a)*, et le cyclopropylcarbinol qui, traité par l'acide chlorhydrique très dilué à chaud, donne le cyclobutanol (22).

Enfin dans un publication récente M. Julia, S. Julia et Song-Yu Tchen (23) ont étudié la stéréochimie des alcools β , γ - éthyléniques issus de la transposition homoallylique d'alcools secondaires α -cyclopropaniques et ont montré que ces composés éthyléniques sont de configuration Trans :

---

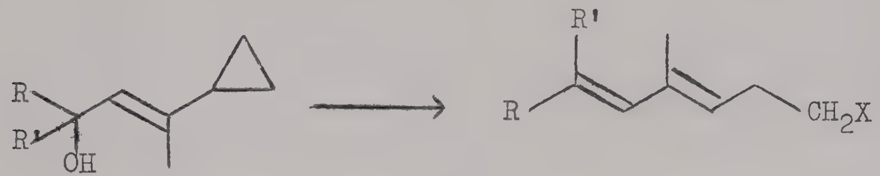
* Cette expérience n'a pas pu être répétée au laboratoire (15b).



$R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ $X = Br, OCOCH_3, OH.$

Si, entre la fonction alcool et le noyau cyclopropane, figure une ou deux doubles liaisons, celles-ci pourraient permettre une transposition homoallylique vinylogue.

C'est pourquoi dans un premier chapitre nous exposons la préparation de quelques carbinols α,β -éthyléniques γ-cyclopropaniques et leur transposition par l'acide bromhydrique en bromures β,γ - δ,ε -diéniques dont divers dérivés ont été préparés.



$X = Br, OCOCH_3, OH.$

Nous avons étudié les cas des alcools cyclopropaniques primaire (R=R' = H), secondaire ($R = CH_3$, R' = H) et tertiaire ($R = R' = CH_3$)

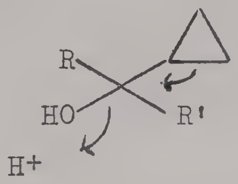
Le second chapitre expose la préparation de quelques carbinols α,β - γ,δ -diéniques ε -cyclopropaniques et leur transposition en bromures β,γ - δ,ε - ζ,η -triéniques qui ont été transformés en acétates et alcools correspondants :

nous avons étudié les cas où R = H et $R = CH_3$.

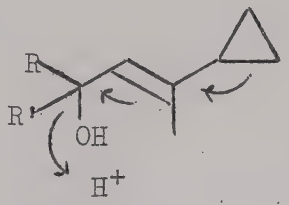
PREMIERE PARTIE

PARTIE THEORIQUE

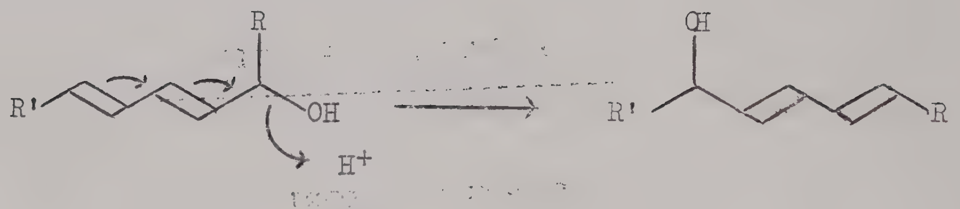
Comme nous l'avons vu dans l'introduction les carbinols α -cyclopropaniques sont connus pour donner facilement la transposition homoallylique.



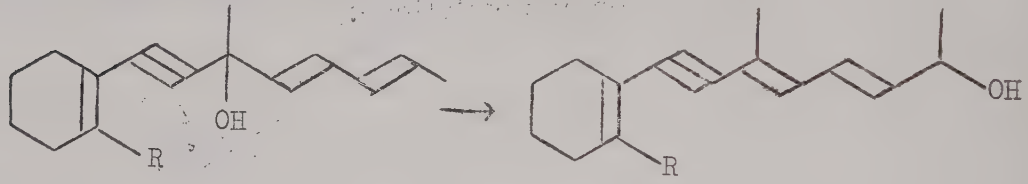
Il nous a paru intéressant d'étudier la préparation de composés ayant une double liaison entre la fonction alcool et le noyau cyclopropane pour voir s'il était possible de leur appliquer une transposition homoallylique vinylogue.



On sait, en effet, que la transposition allylique ordinaire qui met en jeu une "anionotropie à 3 carbones" est connue depuis longtemps (24), mais la transposition allylique vinylogue, "anionotropie à 5 carbones", n'a été découverte que plus récemment en 1944 par Sir Ian Heilbron, E.R.H. Jones et J.T. Mc Combie (25) dans le cas suivant (R = -C≡CH) :



Depuis, plusieurs exemples ont montré la généralité de la transposition allylique vinylogue : ainsi Sir Ian Heilbron et ses collaborateurs (26) ont fait agir l'acide sulfurique très dilué sur des alcools tertiaires du type suivant, ou R = H et R = CH_3 :



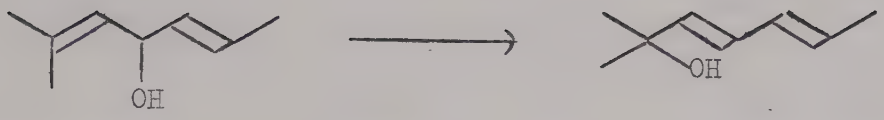
Barany, Braude et Coles (27) ont étudié plus particulièrement la cinétique et le mécanisme de cette transposition sur le cas du phényl-1 hexadiène-2,4 ol-1

Braude et Timmons (28) ont montré que l'action d'un acide sur le vinyl propènyl carbinol (A) donnait l'alcool secondaire (B) plutôt que l'alcool primaire (C), la réaction se fait de même sur le propényl isobutényl carbinol qui conduit au méthyl-2 heptadiène-3,5 ol-2 :

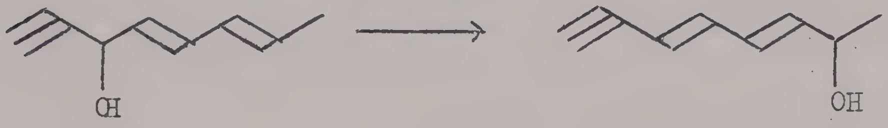
(A)

(B)

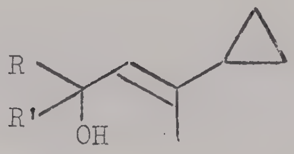
(C)



Enfin plus récemment Robeson et Chechak (29) ont obtenu 93% du produit de transposition de l'octadiène-4,6 yne-1 ol-3 par de l'acide sulfurique à 5% :



Nous avons donc préparé les trois alcools (Ia, b et c)



I

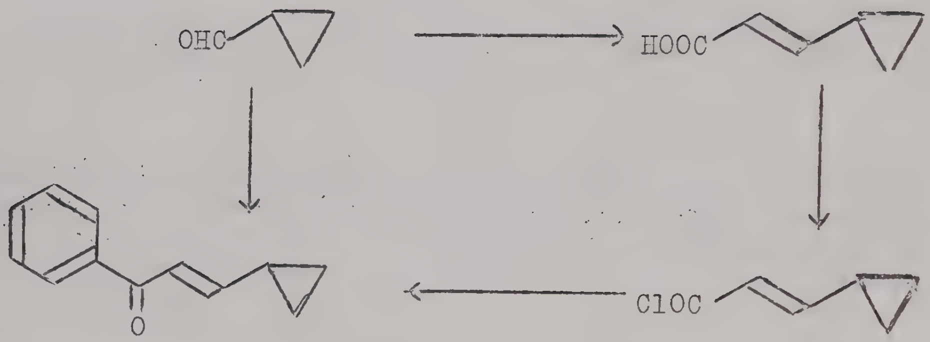
a) R = R' = H

b) R = CH_3 , R' = H

c) R = R' = CH_3

Avant d'étudier la préparation de ces alcools cyclopropaniques (I), nous pouvons citer quelques exemples d'obtention de composés cyclopropyl-vinyliques déjà connus.

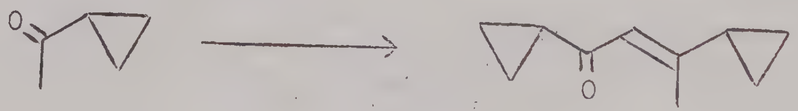
Un des premiers exemples est celui décrit par Smith et Rogier (30) à partir du cyclopropane carboxaldéhyde :



L'acide β-cyclopropylacrylique est obtenu avec un rendement de 56 % par action de l'acide malonique dans la pyridine sur l'aldéhyde cyclopropanique. Le chlorure de thionyle conduit à 81% du chlorure d'acide.

Le cyclopropyl-3 phényl-1 propène-2 one-1 est obtenu, soit par action du diphénylcadmien (31) sur le chlorure d'acide précédent, soit par réaction entre l'acétophénone et le cyclopropane carboxaldéhyde en milieu alcalin.

Smith et Showell (32) ont obtenu la dicyclopropyl-1,3 butène-2 one-1 par réaction entre deux molécules de méthyl cyclopropyl cétone catalysée par du tertio-butylate d'aluminium.

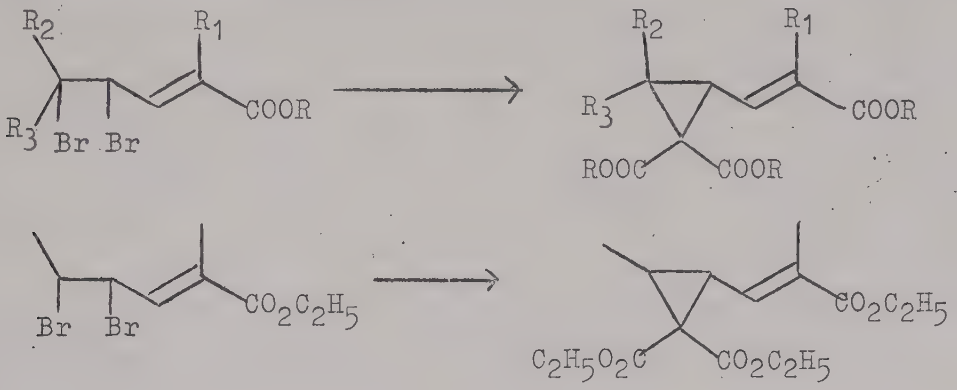


Quelques années plus tard Bunce (33) obtenait ce même composé dicyclopropanique par action du dérivé de Grignard du chlorure de tertio-butyle sur la méthyl cyclopropyl cétone; il obtenait cependant comme sous produit de la réaction le méthyl cyclopropyl tertio-butyle carbinol.

En 1958 Jacquier, Soulier et Calmels (34) obtenaient la cyclopropyl-1 cyclohéxène-1 one-3 :

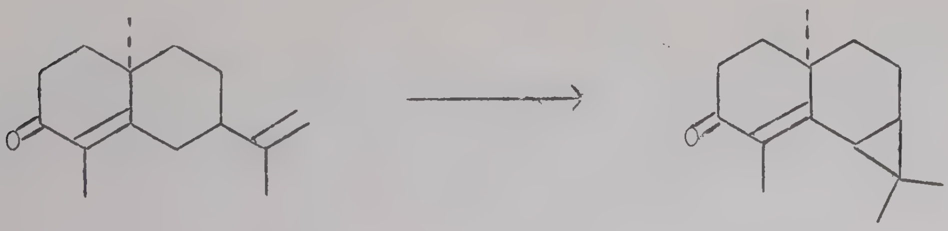
synthétisée par une réaction de Robinson-Mannich entre l'acétyl-acétate d'étyle sodé et l'iodométhylate de la base de Mannich de la méthyl cyclopropyl cétone (35).

Tout récemment Buechel, Scharf et Korte (36) obtenaient de nombreux composés cyclopropaniques substitués à partir d'esters dibromo éthyléniques



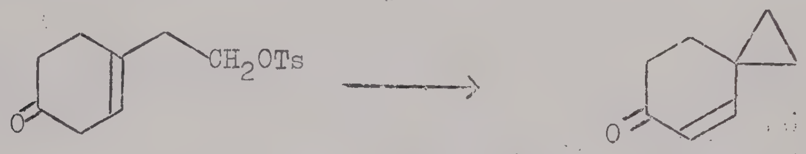
ainsi par action du malonate d'éthyle sodé sur le méthyl-2 dibromo-4,5 héxène-2 oate d'éthyle, ils obtiennent le β-(dicarbétoxy-2,2 méthyl-3 cyclopropyl)-méthyl acrylate d'éthyle.

Bates, Bûchi, Matsuura et Schaffer (37) obtiennent une cétone tricyclique à partir de la (-)-épi-α-cyperone par action de l'acide bromhydrique en milieu acide acétique puis cyclisation par la potasse méthanolique.

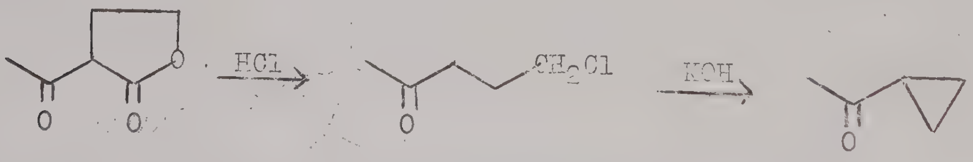


Le spectre U.V. de cette cétone tricyclique présente un accroissement du maximum d'absorption de 13 mμ par rapport au composé éthylénique de départ (57).

Enfin Fassnacht et Nelson (38) ont obtenu une cétone bicyclique par cyclisation avec l'hydrure de sodium dans le dioxane avec un rendement de 29%.

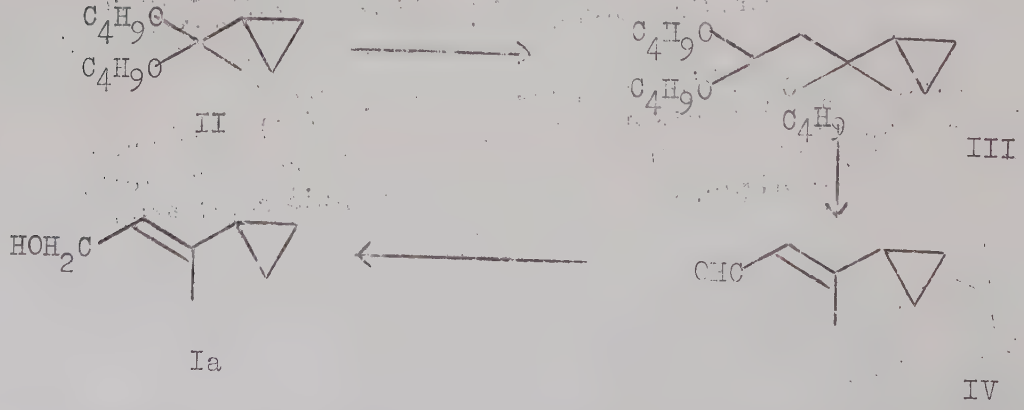


Pour obtenir l'alcool primaire (Ia) nous avons repris les travaux de Song-yu Tchen (39); celui-ci est parti de la méthyl cyclopropylcétone (dans la suite M.C.C.) qui est préparée selon la méthode de Cannon, Ellis et Leal (40)



par action de l'acide chlorhydrique dilué et chaud sur l'α-acétyl γ-butyrolactone on obtient la chloro-1 pentanone-4 qui, traitée par un agent alcalin, donne la M.C.C. avec un rendement de 64% calculé sur les deux étapes.

(cf. Tableau 1, page57)

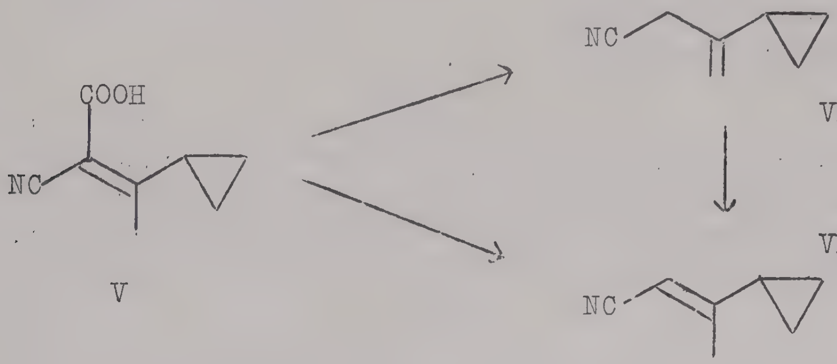


Il a préparé le dibutylcétal (II) selon la méthode de Kenzie et Stocker (41). Par action de l'éthéroxyde de butyle et de vinyle sur (II) en présence d'éthérate de trifluorure de bore on obtient l'éthéracétal (III). Celui-ci conduit à l'aldéhyde cyclopropyl-3 crotonique (IV) par chauffage dans l'acide acétique tamponné par de l'acétate de sodium. Cet aldéhyde a été transformé en acide cyclopropyl-3 crotonique, dont la structure a été prouvée par dégradation en méthyl cyclopropyl cétone. La réduction, par l'hydrure de lithium-aluminium, de l'aldéhyde (IV) donne le cyclopropyl-3 butène-2 ol-1 caractérisé par ses données analytiques et spectrales ainsi que par un dinitro-3,5 benzoate et une α-naphtyluréthane.

Cet alcool (Ia) a été passé en chromatographie de partage en phase vapeur (dans la suite C.P.P.V.), le chromatogramme ainsi obtenu ne nous a révélé la présence que d'un seul constituant.

Pour préparer l'alcool secondaire (Ib) nous sommes également partis de la M.C.C.

(cf. Tableau 2, page 58)



V

VIb

VIa

L'acide cyanacétique est condensé sur la méthylcyclopropyl cétone selon une méthode générale due à Whyte et Cope (42). La réaction est catalysée par un mélange d'acétate d'ammonium et d'acide acétique, elle se fait en 12h environ avec élimination d'eau au fur et à mesure de sa formation. Les composés (V) et (VI) avaient déjà été brièvement décrits par Ming-chien Chiang (43); le cyano-acide (V) est préparé avec 90% de rendement, c'est un solide, F = 163-164°, caractérisé par ses données analytiques et spectrales. L'ester correspondant au cyano-acide (V) avait été obtenu par Cope, Chamberlain et Hancock (44).

La décarboxylation de (V), qui se fait sous un vide partiel vers 180°, conduit à un mélange des 2 nitriles (VIa) et (VIb) avec un rendement d'environ 50%.

L'existence de ce mélange a été décelé au spectre U.V. qui présente deux maxima d'absorption :

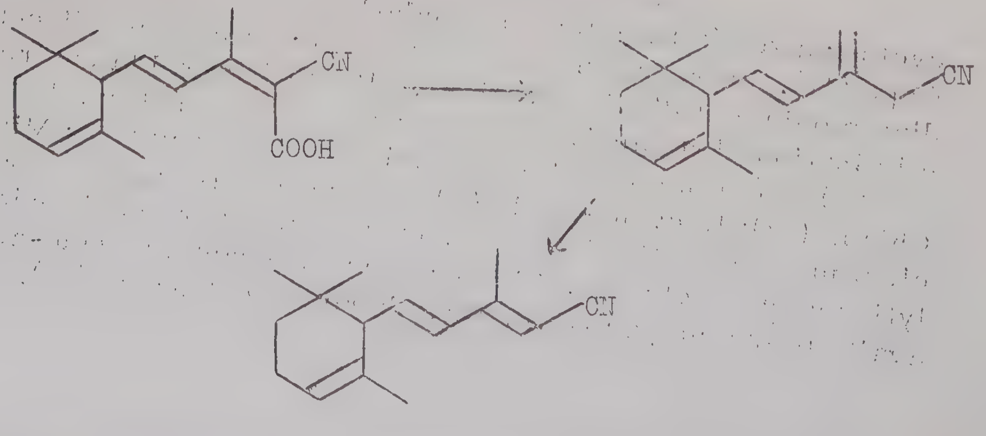
- l'un à 209,7 mμ qui correspond au composé (VIb) et qui est dû à l'absorption du système double liaison-cyclopropane,

- l'autre à 228,5 mμ au composé (VIa).

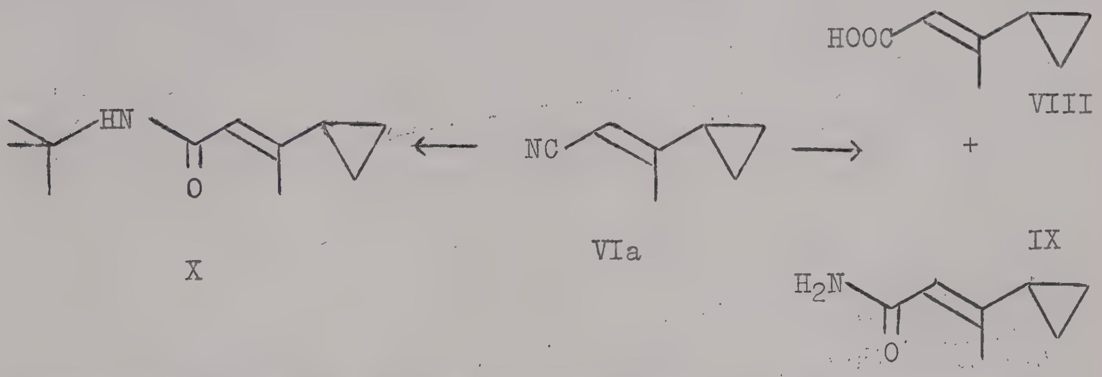
Le calcul des ε par rapport au nitrile (VIa) pur montre que ce mélange est composé de 40% du nitrile conjugué et 60% du nitrile non conjugué; d'autre part le spectre I.R. confirme ce résultat puisqu'il présente 2 bandes caractéristiques d'une fonction nitrile à 2247 non conjugué et 2217 cm^{-1} (conjugué).

En vue d'obtenir le nitrile éthylénique conjugué (VIa) à l'état pur, nous avons traité ce mélange à l'ébullition dans le benzène en présence d'amidure de sodium et avons ainsi obtenu un produit homogène à la C.P.P.V. qui ne présente plus qu'un seul maximum au spectre U.V. et dont la bande à 2247cm^{-1} a totalement disparu du spectre I.R.

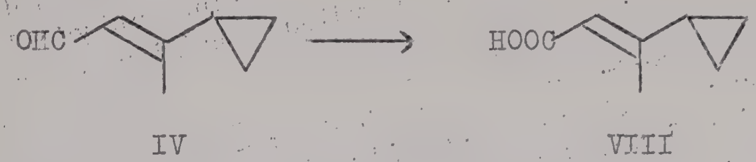
Récemment A. Smit (45) avait aussi observé que certains cyano-acides α,β -oléfiniques étaient décarboxylés en nitriles β, γ-éthyléniques isomérisables par la potasse en nitriles conjugés; ainsi par exemple le cas du (triméthyl-2', 6', 6' cyclohéxène-2'yl)-5 méthyl-3 carboxy-2 pentadiène-2,4 nitrile :



A partir du nitrile pur (VIa) nous avons obtenu quelques dérivés intéressants



L'hydrolyse du cyclopropyl-3 butène-2 nitrile (VIa) conduit aux composés (VIII) et IX); l'acide cyclopropyl-3 crotonique est identique à celui obtenu par Song-yu Tchen (39) par oxydation de l'aldéhyde (IV) :



L'amide (IX) est obtenue cristallisée, elle est caractérisée par son analyse et ses spectres I.R. et U.V. ; la réaction selon Ritter (46) du nitrile (VIa) avec l'alcool tertiobutylique conduit à un produit cristallisé, F : 88-89°, auquel l'analyse assigne la formule $C_{11}H_{19}ON$ (X).

La cyclopropyl-4 pentène-3 one-2 (VII) est obtenue par action d'une solution de Grignard sur le nitrile (VIa); cette cétone, homogène à la C.P.P.V., est caractérisée par son analyse et ses spectres I.R. et U.V. (ε de 13.000 à 257 mμ) ainsi que par les analyses et spectres U.V. de ses dérivés, semi-carbazone et dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Enfin, la réduction par l'hydrure double de lithium et d'aluminium conduit à l'alcool secondaire (Ib) caractérisé par ses données analytiques et spectrales (ε de 4.400 à 213 mμ) et dont le passage en C.P.P.V. montre un seul constituant principal.

L'alcool tertiaire cyclopropanique (Ic) a pu être obtenu de deux façons différentes.

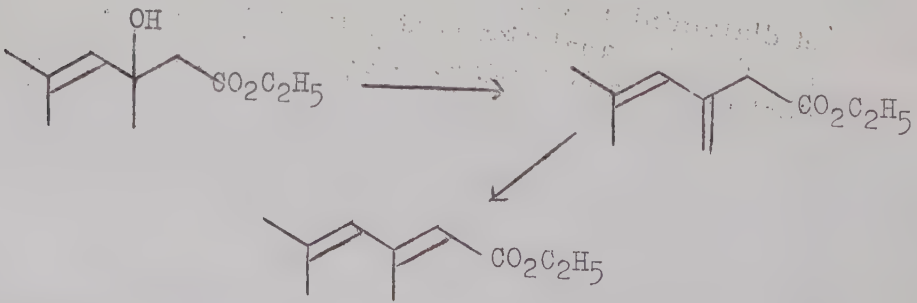
(cf. Tableau 3, page59)

XII VIII

L'hydroxy-ester (XI) a été obtenu par une réaction de Réformatsky entre la méthyl cyclopropyl cétone et le bromo-acétate d'éthyle en présence de zinc en feuilles avec un rendement de 74%. Smith et Showell (32) avaient déjà obtenu ce composé par la même méthode avec un rendement de 44%; ils avaient, en outre, étudié sans succès la déshydratation par différents agents tels que: acide chlorhydrique, chlorure de thionyle-pyridine, anhydride acétique-acétate de sodium, l'iode en milieu benzénique ou encore l'acide formique à 85%.

La déshydratation de cet hydroxy-ester (XI) par le mélange oxychlorure de phosphore-pyridine donne après distillation 20% d'une fraction de tête qui est composée, comme dans le cas du cyclopropyl-3 butène-2 nitrile (VI), d'un mélange des deux composés α, β et β, γ insaturés; ce mélange est isomérisé en ester α, β éthylénique pur (XII) par un reflux dans le benzène en présence d'amidure de sodium.

Korte et Scharf (47) avaient déjà observé tout récemment que la déshydratation d'un β-hydroxy ester par l'anhydride phosphorique donnait un ester β, γ-éthylénique isomérisable par l'éthylate de sodium en ester conjugué.



A côté de cette fraction de tête, on obtient 42% de l'ester α, β éthylénique pur (XII) homogène à la C. P. P. V. Le rendement global de la deshydratation en produit pur est donc de 58%. L'ester α , β éthylénique est caractérisé par son analyse et ses spectres d'absorption (ε de 13.500 à 234, 5 mμ) ainsi que par le fait qu'il donne par saponification l'acide cyclopropyl-3 crotonique (VIII) identique aux échantillons obtenus soit à partir de l'aldéhyde (IV), soit à partir du nitrile (VIa).

L'action du dérivé de Grignard de l'iodure de méthyle soit sur la cétone (VII), soit sur l'ester (XII) conduit à l'alcool tertiaire méthyl-2 cyclopropyl-4 pentène-3 ol-2 (Ic) qui montre un seul constituant principal à la C. P. P. V. et qui est caractérisé par ses données analytiques et spectrales (ε de 6.000 à 213 mμ).

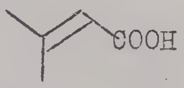
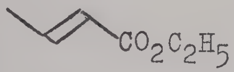
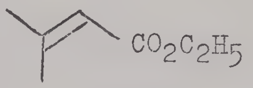
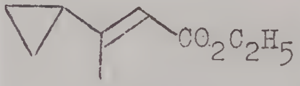
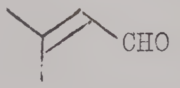
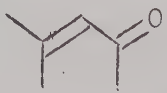
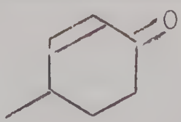
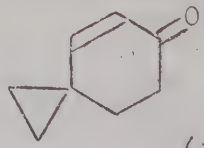
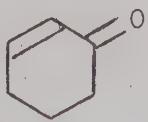
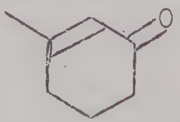
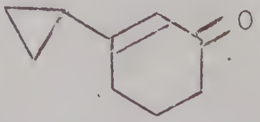
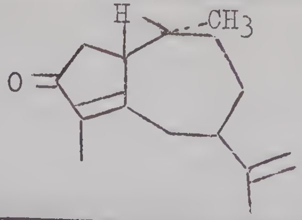
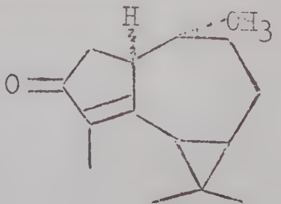
Tous les composés cyclopropaniques que nous avons préparés possèdent au spectre I. R. , en dehors des bandes caractéristiques de chacun, les 2 bandes à 3050 et 1020 cm^{-1} attribuables au radical cyclopropyle.

L'absorption du cycle en C_3 entre 1010 et 1040 cm^{-1} est connue depuis 1946 (48) et a été confirmée depuis par de nombreux auteurs (49).

Déjà en 1950 Josien (50) avait observé pour une série de stéroïdes cyclopropaniques un point d'inflexion à 3, 30μ (3030cm^{-1}); mais c'est à partir de 1954 que Cole (51) étudia différents composés et constata la présence d'une bande entre 3020 et 3060 cm^{-1}, qui a été confirmé par différents auteurs (52, 53).

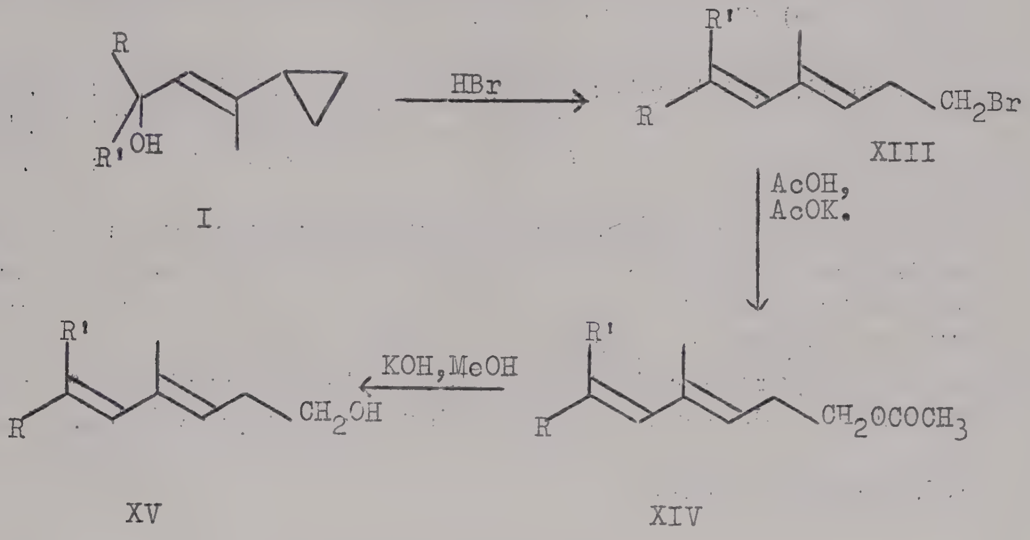
Dans le cas de la cyclopropyl-4 pentène-3 one-2 (VII), on peut citer deux bandes caractéristiques d'une méthyl cétone à 8, 1 et 8, 65μ (1235 et 1155 cm^{-1}) (54), que l'on retrouvera sur les spectres I. R. des différentes cétones décrites au cours du second chapitre.

Nous donnons ci-dessous un tableau comparatif des spectres U. V. de composés vinyl-cyclopropaniques et de leurs homologues non cyclopropaniques.

COMPOSE (Réf.)	λmax. ε	COMPOSE (Réf.)	λmax. ε	COMPOSE (Réf.)	λmax. ε
		(60)	212 11800	(VIa)	230 14600
(55)	204 11700	 (61)	216 10000	(39) (VIII)	232,5 13725
 (58)	200 20000	 (61)	217 13800	 (XII)	234,5 1350[illegible]
(55)	217 15650	 (55)	235 6770	(39) (IV)	258,5 1763[illegible]
(59)	224 9730	 (55)	235 14000	(VII)	257 130[illegible]
(56)	225 11270	 (62)	228 6780	 (38)	2[illegible]6 1055[illegible]
 (56)	225 11270	 (55)	235 12950	 (34)	2[illegible]8 19060
	244 13.600			H_α H_β	253 9.300 262 16.200

Les trois alcools cyclopropaniques (Ia, Ib, Ic), qui sont tous les trois homogènes à la chromatographie de partage en phase vapeur, ont été traités de façon identique par l'acide bromhydrique en solution aqueuse à 48% pendant 15mn et en refroidissans à 0°.

(cf. Tableaux 1, 2 et 3, pages 57,58,59)



a) R = R' = H   b) R = CH_3, R' = H   c) R = R' = CH_3

On obtient ainsi 84% de (XIIIa), 83% de (XIIIb) et 86% de (XIIIc) ; ces trois bromures sont assez instables, ils jaunissent rapidement à la lumière, leurs spectres U.V. sont caractéristiques d'un système diénique :

- (XIIIa) $\lambda_{max.}$: 231,1 mμ ε : 21.000
- (XIIIb) " 234,6 mμ " : 25.000
- (XIIIc) " 236,3 mμ " : 9.500

Ils sont transformés en acétates diéniques correspondants (XIV) par action de l'acétate de potassium en solution acétique; on obtient ainsi 73% de (XIVa), 79% de (XIVb) et 75% de (XIVc).

Les spectres U.V. des acétates (XIV) sont respectivement :

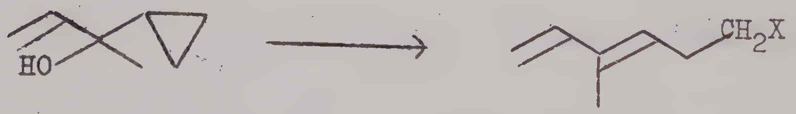
- $\lambda_{max.}$	: 229,5 mμ	ε :	21.500
- "	233 "	" :	22.400
- "	230 "	" :	8.000

Enfin la saponification de ces derniers par une solution de potasse méthanolique donne les alcools diéniques (XVa) 65%, (XVb) 87% et (XVc) 95%.

Spectre U.V. (alcool) :				
	(XVa) $\lambda_{max.}$	: 229,5 mμ	ε :	20.000
	(XVb) "	233 "	" :	18.150
	(XVc) "	230 "	" :	8.300

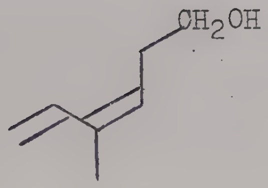
Le méthyl-4 hexadiène-3,5 ol-1 (XVa) est caractérisé par ses spectres d'absorption et par une α-naphtyluréthane, F : 69-72°, identique à un échantillon préparé par B. Stalla-Bourdillon (64) par transposition du cyclopropyl-2 butène-3 ol-2, lui même préparé par l'action du dérivé de Grignard du bromure ou du chlorure de vinyle sur la méthyl cyclopropyl cétone.

(cf. Tableau I, page 57)

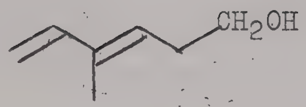


La transposition de ce carbinol vinylique se fait par l'acide bromhydrique à 48% et, après passage à l'acétate, il obtient un alcool diénique qui absorbe à l'U.V. (ε de 25.500 à 230,3 mμ), ce qui correspond à l'absorption du méthyl-3 pentadiène-2,4 ol-1 décrit dans la littérature (65). (ε de 24.500 à 228mμ).

L'acétate (XIVa) et l'alcool (XVa) montrent à la C.P.P.V. la présence de deux constituants dans la proportion de 75 à 25%, ce qui indique la présence de deux isomères "cis" et "trans" qui ne peuvent être séparés par distillation fractionnée.



"cis"



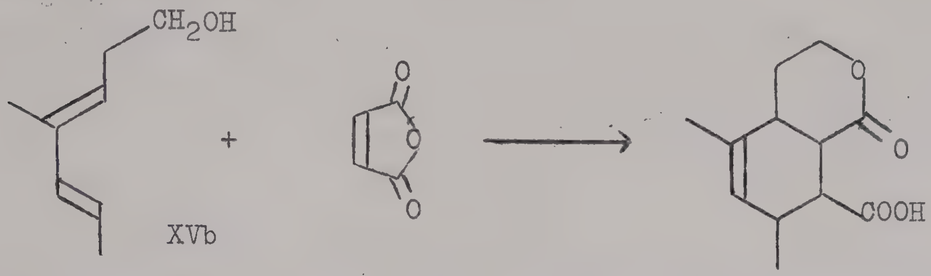
"trans"

B. Stalla-Bourdillon indique (64) qu'il obtient également un mélange d'isomères dans les mêmes proportions approximatives que celles indiquées plus-haut.

Le méthyl-4 heptadiène-3, 5 ol-1 (XVb) est caractérisé par ses propriétés analytiques et spectrales :

Spectre U.V. (alcool) : $\lambda_{max.}$: 233 mµ ε : 18.150

ainsi que par une α-naphtyluréthane et un composé d'addition avec l'anhydride maléique



XVb

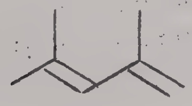
cette formule lui a été donnée après examen du spectre I.R. qui présente une bande lactone à 1740 cm^{-1} et une bande à 1695 cm^{-1} caractérisant la fonction acide.

L'acétate et l'alcool de cette série présentent à la C.P.P.V. deux constituants principaux dans la proportion de 60 à 40% ; il doit s'agit ici de deux isoméres Cis et Trans analogues à ceux observés par B. Stalla-Bourdillon dans le cas du méthyl-4 hexadiène-3, 5 ol-1 (XVa) précédent.

Le diméthyl-4, 6 heptadiène-3, 5 ol-1 (XVc) est caractérisé par son analyse et ses spectres I.R. et U.V.

$\lambda_{max.}$: 230 m µ ε : 8.300

ainsi que par un allophanate préparé selon la méthode de Schinz (66) par dépolymérisation de l'acide cyanurique. L'abaissement du coefficient d'absorption par rapport à celui du diénol (XVb) serait dû à l'interaction des deux substituants qui empêcheraient la coplanarité de la molécule, on peut citer comme exemple le cas du diméthyl-2,4 pentadiène-1,3 (67)

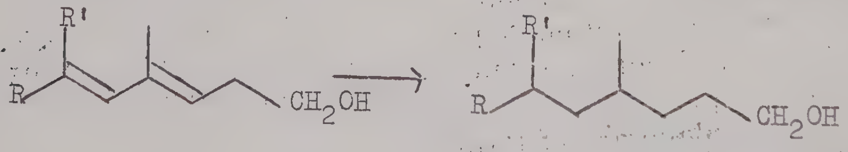


$\lambda^{EtOH}_{max.}$: 232 mμ ε : 8.500

cet alcool (XVc) avait déjà été préparé par Bogert et Slocum (68) après hydrolyse du produit de condensation de l'acétoxy-1 bromo-3 propane sur l'oxyde de mésityle en présence de magnésium.

L'acétate (XIVc) et l'alcool (XVc) montrent à la C.P.P.V., comme dans le cas des transpositions précédentes, la présence de deux constituants isomères dans la proportion de 65 à 35 % ; il devrait s'agir aussi d'isomères Cis et Trans.

Afin de prouver la structure des alcools (XV) ainsi obtenus, nous les avons hydrogénés tous les trois dans les mêmes conditions, c'est-à-dire catalytiquement dans le méthanol, en présence d'oxyde de platine.



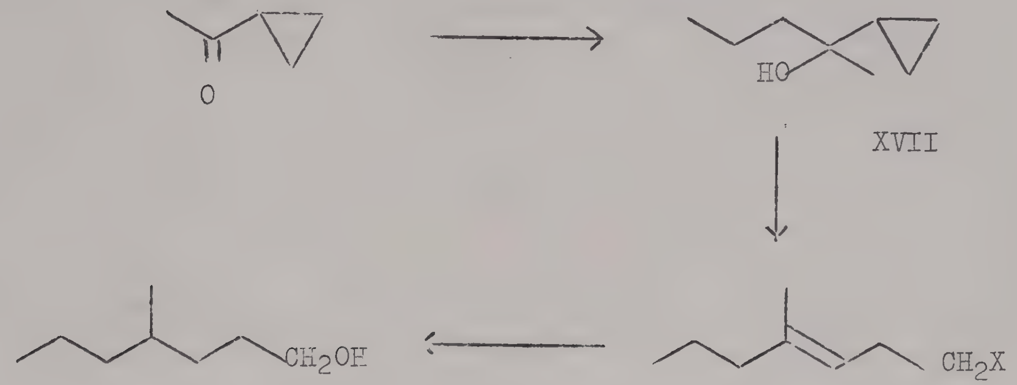
XV XVI

a) R = R' = H b) R = CH_3, R' = H c) R = R' = CH_3

L'alcool saturé (XVIa) donne une α-naphtyluréthane qui fond à 50° en accord avec la littérature (69-70), non abaissé par mélange avec un échantillon obtenu par B. Stalla-Bourdillon (64); les spectres I.R. des deux alcools méthyl-4 hexanol-1 sont identiques et le mélange ne présente à la chromatographie de partage en phase vapeur qu'un seul constituant.

Le méthyl-4 heptanol-1 (XVIb) est homogène à la C. P. P. V., ses constantes physiques sont en accord avec celles de la littérature (71-72), il donne un allophanate, F : 133-135°, préparé selon Schinz (66) qui est comparé à un échantillon authentique préparé de la manière suivante :

(cf. Tableau 2, page 58)



XVII

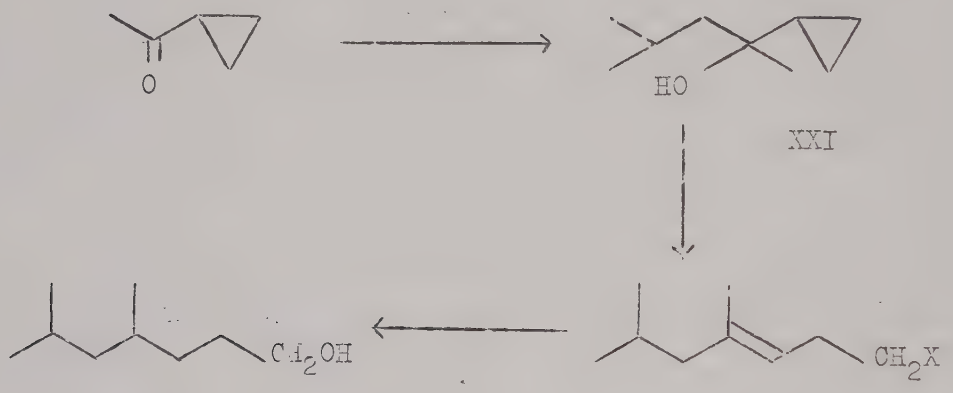
XVIb

Le cyclopropyl-2 pentanol-2 (XVII) a été décrit par P. Bruylants (73) qui le prépare par action du dérivé de Grignard du bromure de propyle sur la méthyl cyclopropyl cétone. Le traitement à l'acide bromhydrique à 48% donne le bromure éthylénique (XVIII); celui-ci sous l'action de l'acide acétique contenant de l'acétate de potassium anhydre donne 77,5 % d'acétate éthylénique (XIX) qui se révèle être homogène à la C. P. P. V. La saponification de ce dernier par la potasse méthanolique fournit 79 % d'alcool β, γ-éthylénique (XX), homogène à la C. P. P. V., enfin l'hydrogénation totale de (XX) donne le méthyl heptanol authentique (XVIb); les spectres I. R. sont superposables et les allophanates sont identiques.

La C. P. P. V. du mélange des deux méthyl-4 heptanol-1 ne donne qu'un seul produit et confirme donc l'identité.

L'alcool saturé (XVIc) est homogène à la C. P. P. V., il donne un allophanate, F : 127-128°, préparé selon Schinz (66) qui est comparé à un échantillon authentique préparé de la manière suivante :

(cf. Tableau 3, page 59)



XXI

XVIc

Le méthyl-4 cyclopropyl-2 pentanol-2 (XXI) a été préparé selon J. Henry (74) avec un rendement de 63 % par action du dérivé de Grignard du bromure d'isobutyle sur la méthyl cyclopropyl cétone; l'ouverture de cet alcool par l'acide bromhydrique donne 86 % du bromure (XXII), puis on prépare ensuite l'acétate (XXIII) et l'alcool (XXV) qui sont tous les deux homogènes à la chromatographie en phase vapeur.

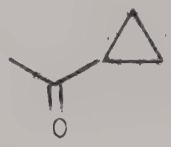
L'hydrogénation de l'acétate β, γ -éthylénique (XXIII) en présence d'oxyde de platine conduit à l'acétate saturé (XXIV) et ce dernier par saponification dans la potasse méthanolique nous donne l'alcool saturé (XVIc) ; les spectres I.R. sont superposables et l'allophanate est identique à celui obtenu par hydrogénation totale de l'alcool diénique (XVc). La C. P. P. V. du mélange des deux diméthyl-4, 6 heptanol-1 ne donne qu'un seul produit et confirme donc l'identité.

Nous avons donc vu que toutes les transpositions d'alcools éthyléniques cyclopropaniques effectuées conduisaient à des mélanges d'isomères Cis et Trans, décelés grâce à la chromatographie de partage en phase vapeur mais que nous n'avons malheureusement pas pu isoler quantitativement pour obtenir des dérivés caractéristiques de chaque isomère.

Il reste cependant prouvé que la transposition homoallylique vinylogue se fait d'une manière satisfaisante pour donner des composés diéniques dont le squelette est conforme aux prévisions.

PARTIE EXPERIMENTALE

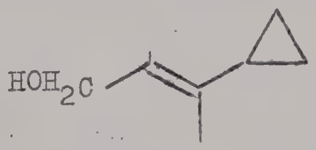
METHYL CYCLOPROPYL CETONE (ou ACETYL CYCLOPROPANE)



$C_5H_8O = 84$

Elle est obtenue par cyclisation de la chloro-1 pentanone-4 elle-meme obtenue par action de l'acide chlorhydrique sur l'α-acétyl γ-butyrolactone selon Cannon, Ellis et Leal (40). A partir de 384g (3moles) d'acétylbutyrolactone on obtient environ 200g de méthyl cyclopropyl cétone, ce qui fait un rendement de 64% calculé sur les deux étapes.

CYCLOPROPYL-3 BUTENE-2 OL-1 (Ia)



$C_7H_{12}O = 112$

La réduction de l'aldéhyde cyclopropyl-3 crotonique (IV) (39) a été faite dans les mèmes conditions que celles décrites par S. Y. Tchen (75).

Dans un ballon tricol on agite 5g d'hydrure double de lithium et d'aluminium en suspension dans 150ml d'éther anhydre; on ajoute, de telle façon qu'il y ait un léger reflux, une solution de 27g (0,245 mole) d'aldéhyde (IV) dans 30ml d'éther anhydre. Après chauffage à reflux pendant 2h, la solution est abandonnée une nuit sous agitation à température ordinaire: on hydrolyse avec le minimum d'eau, décante la phase éthérée que l'on sèche sur carbonate de potassium.

On recueille 24g (88%) de cyclopropyl-3 butène-2 ol-1 (Ia) :

Eb_{15} : 93-94°,5 n_D^{22} : 1,4799

S.Y. Tchen indique (75) :

Eb_{13} : 88-89° n_D^{20} : 1,4824

Produit homogène à la C.P.P.V.

Colonne 2m50 en Succinate de Polyéthylèneglycol.

Température de la colonne = 175°.

Spectre U.V. (alcool) : λ max. : 211mμ ε : 8.100

Analyse : $C_7H_{12}O$	Calc.% :	C 74,95	H 10,78	
	Tr. :	75,17	10,74	

<u>Dinitro-3,5 benzoate</u> : recristallisé du mélange benzène-éther de pétrole, F = 64°.

Analyse : $C_{14}H_{14}O_6N_2$	Calc.% :	C 54,90	H 4,61	N 9,15
	Tr. :	54,72	4,49	9,11

<u>α-naphtyluréthane</u> : recristallisé de l'éther de pétrole(Eb : 60-80°) F = 61-62°.

Analyse : $C_{18}H_{19}O_2N$	Calc.% :	C 76,84	H 6,81	N 4,98
	Tr. :	76,56	6,83	5,12

<u>BROMO-1 METHYL-4 HEXADIENE-3,5 (XIIIa)</u>

$C_7H_{11}Br$ = 175

19,5g (0,174 mole) de cyclopropyl-3 butène-2 ol-1 (Ia) sont agités en présence de 80ml d'acide bromhydrique à 48% pendant 15mn avec un vibromischer en refroidissant par un bain de glace et en opérant sous atmosphère d'azote : on décante et extrait le bromure à l'éther de pétrole léger. Après lavage avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, on sèche la solution organique sur carbonate de potassium anhydre. Après évaporation du solvant on distille

le bromure et l'on obtient 25,6g (84%) :

Eb_{18} : 79-80° n_D^{22} : 1,5205

Spectre I.R.

bandes à 1802 et 915 cm^{-1} attribuables au radical vinyle
" 1635 et 1600 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 231,1 mμ ε : 21.000

B. Stalla-Bourdillon indique (64) :

Eb_{12} : 71-72° n_D^{19} : 1,5221

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 231 mμ ε : 21.400

ACETOXY-1 METHYL-4 HEXADIENE-3,5 (XIVa)

$C_9H_{14}O_2$: 154

5g (0,028 mole) de bromure précédent (XIIIa) sont chauffés à reflux pendant 15h sous atmosphère d'azote avec une solution de 8g d'acétate de potassium anhydre et 25 ml d'acide acétique distillé; après refroidissement, on verse dans l'eau, extrait soigneusement à l'éther, lave à plusieurs reprises au carbonate de sodium aqueux puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium sec. On obtient, après évaporation des solvants et distillation : 3,2g (73%) d'acétate :

Eb_{18} : 94-95° n_D^{20} : 1,4692

Spectre I.R.

bandes à 1802 et 915 cm^{-1} attribuables au radical vinyle
" 1740 et 1235 cm^{-1} " à la fonction acétate
" 1635 et 1600 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 229,7 mμ ε : 21.500

La chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence de deux constituants dans la proportion de 75 à 25 %.

Colonne de 2 m50 : succinate de P. E. G.

Température : 180°

Injection : 5 μl

La littérature indique (64) :

Eb_{12} : 86-87° n_D^{19} : 1,4703

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 228,6 mμ ε : 22.400

METHYL-4 HEXADIENE-3,5 OL-1 (XVa)

$C_7H_{12}O$: 112

3,2g (0,02 mole) de l'acétate diénique précédent (XIVa) sont chauffés à reflux 1h30 sous atmosphère d'azote avec une solution de 3,5g de potasse dans 20 ml de méthanol distillé. Après refroidissement, on jette dans l'eau, neutralise cette solution, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium anhydre; l'évapora-

tion du solvant et la distillation donnent 1,5g (65%) d'alcool diénique (XVa) :

Eb_{17} : 90-91° n_D^{21} : 1,4929

Spectre I.R.

bandes à 3280 et 1047 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool primaire.
" 1802 et 915 cm^{-1} " au radical vinyle.
" 1635 et 1600 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 229,7 mμ ε : 20.000

La C.P.P.V. montre la présence de deux constituants dans la proportion de 75 à 25 %.

Colonne de 2m50 : succinate de P.E.G.

Température : 180°

Injection : 5 μl

α-naphtyluréthane : recristallisée de l'éther de pétrole 60-80° jusqu'à F = 69-72°.

La littérature indique (64) :

Eb_{13} : 84-87° n_D^{20} : 1,4949

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 230 mμ ε : 25.500

α-naphtyluréthane F = 71-72°.

Le point de fusion du mélange des α-naphtyluréthanes ne donne pas de dépression.

METHYL-4 HEXANOL-1 (XVIa)

$C_7H_{16}O = 116$

L'alcool diénique précédent (XVa) est hydrogéné catalytiquement dans le méthanol anhydre en présence d'oxyde de platine. Après avoir constaté l'absorption de l'équivalent de deux molécules d'hydrogène, on filtre le catalyseur, évapore le solvant et distille le résidu :

Eb_{23} : 83° n_D^{27} · 1,4231

Spectre I. R. : disparition totale des bandes attribuables aux liaisons éthyléniques.

α-naphtyluréthane : F = 49-50° (éther de pétrole 60-80°)

Le point de fusion du mélange avec l'authentique préparé par (64) ne dépresse pas.

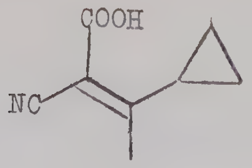
La littérature indique ·

(61) : Eb_{740} : 168-169 ° n_D^{23} : 1,4233

α - naphtyluréthane : F = 50°

(62) : $Eb_{23,5}$: 83-84° n_D^{27} : 1,4223

CYCLOPROPYL-3 CYANO-2 BUTENE-2 OÏQUE (V)



$C_8H_9O_2N = 151$

Nous avons opéré selon une méthode générale due à Whyte et Cope (42) ; on l'obtient par action de l'acide cyanacétique sur la M.C.C. d'après Ming-chien Chiang (43) :

Un mélange de 17g (0,2 mole) de méthyl cyclopropyl cétone, 17g d'acide cyanacétique, 10 ml de benzène anhydre et 0,5g d'acétate d'ammonium dans 0,5ml d'acide acétique distillé est chauffé à reflux une nuit avec un séparateur à eau Dean-Stark; après avoir recueilli la quantité théorique d'eau, on obtient 27g (90%) du cyano-acide attendu (V) qui est recristallisé du mélange acétone-benzène, F = 163-164°.

Spectre I.R. :

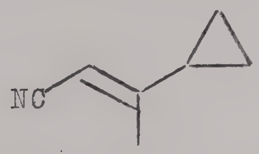
bandes à 3050 et 1020 cm^{-1}		attribuables	au cyclopropane
"	2217 cm^{-1}	"	à la fonction nitrile
"	1690 "	"	à la fonction acide

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 255 mμ ε : 13.500

Analyse : $C_8H_9O_2N$	Calc.% :	C 63,56	H 6,00	N 9,27
	Tr. :	63,42	6,01	9,19

CYCLOPROPYL-3 BUTENE-2 NITRILE (VIa)



C_7H_9N : 107

On opère dans les conditions de Ming-chien Chiang (43).

La décarboxylation du cyano-acide précédent (V) se fait à 170°-180° sous un vide partiel de 40 mm: le distillat est repris à l'éther, lavé au carbonate de sodium et à l'eau puis séché sur sulfate de sodium. A partir de 25g (0,165 mole) de cyano-acide (V) on obtient 8,6g (48,5%) de nitrile (VIa) :

Eb_{19} : 72-78° n_D^{20} : 1,4740

La littérature indique (43) :

$$Eb_{30} : 103\text{-}104° \quad n_D^{23,5} : 1,4667$$

Le spectre I.R. présente une bande nitrile dédoublée, l'une à 2247 cm^{-1} correspondant à un nitrile non conjugué (VIb), l'autre à 2217 cm^{-1} correspondant à un nitrile conjugué (VIa).

Le spectre U.V. (alcool) présente 2 maxima d'absorption :

- 228,5 mμ dont l' ε indique la présence de 40% de nitrile conjugué (VIa).

- 209,7 mμ dont l' ε indique la présence de 60% de nitrile non conjugué (VIb).

Pour isomériser le mélange précédent (VIa et b) en vue d'obtenir le composé α,β -éthylénique pur, on porte à reflux pendant 4 h 44g du mélange dans 150ml de benzène anhydre en présence de 500mg d'amidure de sodium. Après lavage à l'eau et séchage sur sulfate de sodium on obtient 40,5g (92%) de cyclopropyl-3 butène-2 nitrile (VIa) distillé :

$$Eb_{16} : 90,5\text{-}91° \quad n_D^{21} : 1,4960$$

Ce produit est homogène à la C.P.P.V.

Colonne 2m50 succinate de P.E.G.

Température : 180°

Injection : 10 μl

Spectre I.R. :

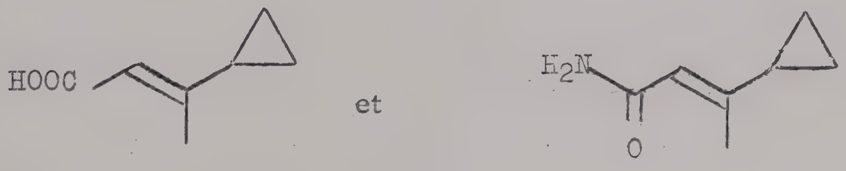
bandes à 3050 et 1020 cm^{-1} attribuables au cyclopropane
" 2217 cm^{-1} " à la fonction nitrile
" 1610 cm^{-1} " à la liaison éthylénique.

Spectre U.V. (alcool) :

$$\lambda_{max.} : 230 \text{ m}\mu \quad \varepsilon : 14.600$$

Analyse : C_7H_9N	Calc. %	: C 78,46	H 8,47	N 13,07
	Tr.	: 78,93	8,37	13,30

HYDROLYSE DU CYCLOPROPYL-3 BUTENE-2 NITRILE (VIII et IX)



$C_7H_{10}O_2$ = 126 $C_7H_{11}ON$ = 125

L'hydrolyse du nitrile (VIa) par une solution de potasse éthanolique diluée à 15 % à reflux pendant 48h conduit à 2 fractions :

- Une fraction acide contenant l'acide cyclopropyl-3 crotonique (VIII), F = 95-98°, dont le point de fusion ne dépresse pas avec l'échantillon obtenu par S. Y. Tchen (39).

- Une fraction neutre recristallisée du mélange benzène-éther de pétrole (Eb : 60-80°) et dont l'analyse correspond à la formule brute de l'amide (IX), F = 137-138°.

Spectre I.R. :

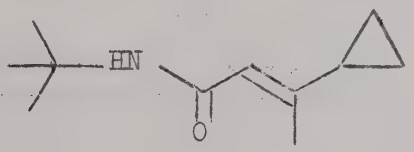
bandes à 3050 et 1020 cm^{-1} attribuables au cyclopropane
" 3335 et 3170 " " à la fonction amide
" 1660 cm^{-1} " au C=O de l'amide
" 1595 " " à la double liaison.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 230 mμ ε : 13.880

Analyse : $C_7H_{11}ON$	Calc. %	: C 67,17	H 8,86	N 11,19
	Tr.	: 67,22	8,70	11,10

AMIDE DE RITTER (X)



$C_{11}H_{19}ON = 181$

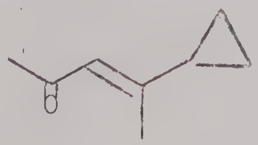
Nous avons opéré dans les conditions générales décrites par J. J. Ritter (46).

A un mélange de 3,2g (0,03 mole) de nitrile éthylénique (VIa), 2,2g d'alcool tertiobutylique distillé dans 15ml d'acide acétique distillé, on ajoute en refroidissant par un bain de glace de façon à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 40°, 3g (0,03 mole) d'acide sulfurique : on laisse ensuite 1h à température ordinaire, jette dans de l'eau glaçée, neutralise par du carbonate de sodium, extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium.

Par distillation on récupère 1,5g de cyclopropyl-3 butène-2 nitrile (VIa) ; le résidu (0,3g) est recristallisé du méthanol dilué, F : 88-89°.

Analyse : $C_{11}H_{19}ON$				
	Calc. % :	C 72,88	H 10,57	N 7,73
	Tr. :	72,84	10,43	7,69

CYCLOPROPYL-4 PENTENE-3 ONE-2 (VII)



$C_8H_{12}O = 124$

Une solution du dérivé de Grignard d'iodure de méthyle est préparée à partir de 27g (1,1 mole) de magnésium sec, 156g (1,1 mole) d'iodure de méthyle dans 500 ml d'éther anhydre. Après distillation du maximum d'éther, on le remplace par 300ml de toluène anhydre puis on ajoute lentement 53,5g (0,5 mole) de cyclopropyl-3 butène-2 nitrile (VIa) dans 150ml de toluène anhydre. L'addition terminée, on chauffe à reflux pendant 7h et laisse encore pendant une nuit à température ordinaire.

On hydrolyse selon un procédé expérimental du à Miramontès, Aguinaco et Romero (76) par une solution de 500ml d'acide acétique dans 500ml d'eau - le mélange ainsi obtenu est porté à ébullition pendant 20mn ; après refroidissement, la solution est décantée, la phase aqueuse est extraite à l'éther et les extraits éthérés sont lavés avec une solution aqueuse de carbonate de sodium, puis à l'eau et enfin séchés sur sulfate de sodium.

Après avoir évaporé les solvants, on distille 38,7g (63%) de la cétone éthylénique cherchée (VII) :

Eb_{19} : 86° n_D^{23} · 1,4952

La chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence d'un seul constituant principal.

Colonne de 2m50 de succinate de P. E. G.

Température : 175°

Injection : 10 µl

Spectre I. R. :

bandes à	3050 et 1020 cm^{-1}	attribuables	au cyclopropane
"	1680 cm^{-1}	"	au C=O conjugué
"	1600 "	"	à la double liaison conjuguée.

Spectre U. V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 257 mµ ε : 13.000

Analyse $C_8H_{12}O$	Calc. % :	C 77,37	H 9,74
	Tr. :	77,04	9,74

Semi-carbazone : recristallisée du mélange méthanol-eau, F = 152-153°

Spectre U. V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 272,5 mµ ε: 16.500

Analyse : $C_9H_{15}ON_3$ Calc. % : 59,64 H 8,34 N 23,19
Tr. : 59,89 8,36 22,93

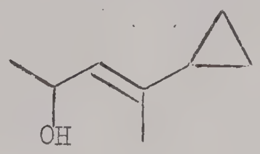
Dinitro-2,4 phénylhydrazone : recristallisée du mélange chloroforme méthanol; F = 147 - 148°

Spectre U.V. (chloroforme) :

$\lambda_{max.}$: 392 mμ ε : 25.800

Analyse : $C_{14}H_{16}O_4N_4$ Calc. % : C 55,25 H 5,30 N 18,41
Tr. : 55,17 5,22 18,39

CYCLOPROPYL-4 PENTENE-3 OL-2 (Ib)



$C_8H_{14}O$ = 126

A une solution de 5g (0,13 mole) d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 200ml d'éther anhydre, on ajoute en 30mn de telle façon qu'il y ait un léger reflux, 21g (0,17 mole) de cyclopropyl penténone (VII) dans 60 ml d'éther anhydre. Après chauffage à reflux pendant 2h, on laisse une nuit à température ambiante. On hydrolyse par le minimum d'eau, reprend à l'éther et sèche sur carbonate de potassium.

Après distillation du solvant, on obtient 20,1g (94%) de cyclopropyl penténol (Ib).

$Eb_{1,2}$: 52-53,°5 n_D^{21} : 1,4745

Produit homogène à la C.P.P.V.

Colonne 2m50 succinate de P.E.G.

Température : 175°

Pression d'hydrogène : 620g

Injection : 4 μl

Spectre I.R.

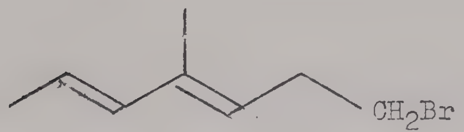
bandes à 3450 et 1053 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool
" 3050 et 1016 " " au cyclopropane
" 1656 cm^{-1} " à la double liaison.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 213 mμ ε :4.400

Analyse : $C_8H_{14}O$	Calc.% :	C 76,14 H 11,18
	Tr. :	75,97 11,36

BROMO-1 METHYL-4 HEPTADIENE-3,5 (XIIIb)



$C_8H_{13}Br$ = 189

On agite énergiquement, avec un vibromischer, à 0° et sous atmosphère d'azote pendant 10mn. 12,6g (0,1 mole) d'alcool cyclopropanique secondaire précédent (Ib) avec 40 ml d'acide bromhydrique à 48% ; on décante, extrait à l'éther de pétrole léger, lave avec une solution aqueuse de carbonate de sodium puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium.

On obtient par distillation 15,7g (83%) de bromure diénique :

Eb_1 : 56-57° n_D^{22} : 1,5193

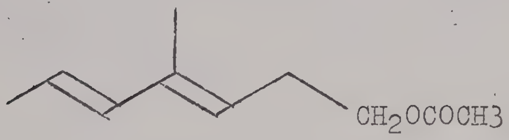
Spectre I.R. :

bandes à 1650 et 1620 cm^{-1} attribuables aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 234,6 mμ ε : 24.900

ACETOXY-1 METHYL-4 HEPTADIENE-3,5 (XIVb)



$C_{10}H_{16}O_2$ = 168

22,7g (0,12 mole) du bromure précédent (XIIIb) et 40g (0,4 mole) d'acétate de potassium sec dans 130 ml d'acide acétique distillé sont chauffés à reflux pendant 15h sous atmosphère d'azote; on refroidit, jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave au carbonate de sodium aqueux, à l'eau et sèche sur sulfate de sodium après élimination du solvant on obtient par distillation 15,9 (79%) d'acétate (XIVb) :

Eb_1 : 67-68° $n_D^{17,5}$: 1,4768

La chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence de deux constituants dans la proportion de 60 à 40%.

Colonne 4m50 succinate de P. E. G.

Température : 205°

Pression H_2 : 500g

Injection : 10 μl

Spectre I. R.

bandes à 1740 et 1235 cm^{-1} attribuables à la fonction acétate
" 1650 et 1620 " " aux doubles liaisons conjuguées.

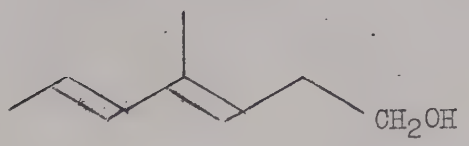
Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 233 mμ ε : 22.400

Analyse : $C_{10}H_{16}O_2$

Calc. %	:	C	71,39	H	9,59
Tr.	:		71,54		9,39

METHYL-4 HEPTADIENE-3,5 OL-1 (XVb)



$C_8H_{14}O$ = 126

14g (0,083 mole) de l'acétate diénique précédent (XIVb) sont chauffés à reflux pendant 1h sous atmosphère d'azote avec une solution de 15g de potasse dans 50ml de méthanol.

Après refroidissement, on jette dans l'eau, neutralise par une solution 2N d'acide chlorhydrique, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium : après évaporation du solvant, le résidu distillé donne 9,1g (87%) d'alcool diénique primaire (XVb) :

$Eb_{1,5}$: 68,5-70° $\quad n_D^{23}$: 1,4980

La chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence de deux constituants principaux dans la proportion approximative de 60 à 40%.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 205°

Pression Hydrogène : 665g

Injection : 10 µl

Spectre I.R.

bandes à 3450 et 1046 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool primaire,
" 1650 et 1620 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

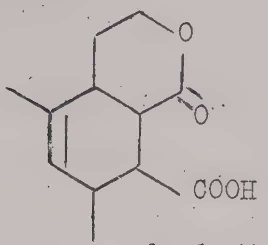
$\lambda_{max.}$: 233 mµ $\quad \varepsilon$: 18.150

Analyse : $C_8H_{14}O$ Calc. % : C 76,1[illegible] H 11,18
Tr. : 76,31 11,05

α -naphtylurethane : recristallisée de la ligroïne (Eb: 100-120°)
F = 113-114° :

Analyse : $C_{19}H_{21}O_2N$ Calc. % : C 77,26 H 7,17 N 4 74
Tr. : 77,15 7,02 4,78

COMPOSE D'ADDITION AVEC L'ANHYDRIQUE MALEIQUE.



$C_{12}H_{16}O_4$ = 22[illegible]

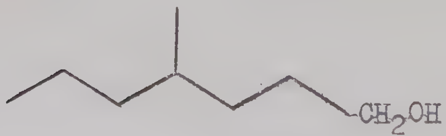
1g de l'alcool diénique précédent (XVb) est dissout dans 5ml de benzène anhydre, on ajoute 1g d'anhydre maleïque; après quelques minutes il y a échauffement du milieu réactionnel· on laisse refroidir et abandonne quelques jours à température ambiante puis le solvant est évaporé. On reprend le résidu huileux par du méthanol et on obtient ainsi 0,6g de cristaux, purifié par cristallisation, F = 169-171° .

Spectre I. R. :

bande à 1740 cm^{-1} atribuable à la fonction lactone
" 1695 " " " acide.

Analyse · $C_{12}H_{16}O_4$ Calc. % : C 64,27 H 7,19
Tr. : 64 44 7,03

METHYL-4 HEPTANOL-1 (XVIb)



$C_8H_{18}O$ = 130

4,97g (0,0395 mole) de methyl-4 heptadiène-3,5 ol-1 (XVb) sont hydrogénes catalytiquement dans 30ml de méthanol, en présence d'oxyde de platine· après absorption de la quantite théorique d'hydrogène, on obtient 4,7g (92%) de méthylheptanol (XVIb) distillé :

Eb_1 : 55-56° n_D^{22} : 1,4290

La littérature indique (71, 72)

Eb_{30} : 105-106° n_D^{25} : 1,4280

Ce produit est homogène à la C. P. P. V.

Colonne 4,50m succinate de P. E. G.

Température : 175°

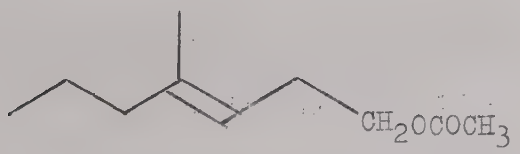
Pression H_2 : 620g

Injection : 4 µl

Le mélange de cet alcool avec le méthyl-4 heptanol-1 "authentique", décrit plus loin, ne donne qu'un seul constituant à la C. P. P. V. ; mêmes conditions que ci-dessus.

Allophanate : recristallisé du methanol; F = 133-135° ; le point de fusion du mélange de ce dérivé avec un échantillon "authentique" préparé ultérieurement ne donne pas de dépression.

ACETOXY-1 METHYL-4 HEPTENE 3 (XIX)



$C_{10}H_{18}O_2$ = 170

Il a été préparé à partir du bromo-1 méthyl-4 heptène-3 (XVIII), celui-ci provenant de l'action de l'acide bromhydrique à 48% sur le cyclopropyl-2 pentanol-2 (XVII) décrit par P. Bruylants (73).

14g (0,095 mole) de ce methyl bromo heptène (XVIII) sont chauffés à reflux pendant 18h avec une solution de 30g d'acétate de potassium anhydre et 100ml d'acide acétique distillé; après refroidissement, on jette dans l'eau, extrait à l'ether, lave avec une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium puis à l'eau et sèche sur carbonate de potassium sec: on obtient ainsi 12,5g (77,5%) d'acétate (XIX) par distillation :

Eb_{16} : 95-96° n_D^{19} : 1,4388

Produit homogène à la C.P.P.V.

Colonne 1m50 succinate de P.E.G.

Température : 175°

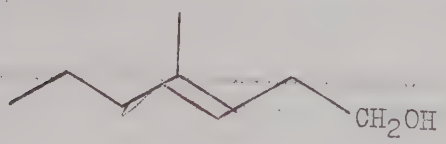
Pression H_2 : 620 g

Injection : 6 µl

Spectre I.R. :

bandes à 1740 et 1235 cm^{-1} attribuables à la fonction acétate
" 1653 cm^{-1} " à la double liaison.

METHYL-4 HEPTENE-3 OL-1 (XX)



$C_8H_{16}O$ = 128

12g (0,07 mole) d'acétate ethylénique précédent (XIX) sont chauffés à reflux 1h30 avec 12g de potasse dans 70ml de méthanol; après extraction de la manière habituelle on obtient 7g (79%) d'alcool éthylénique (XX) distille :

$Eb_{1,2}$: 52° n_D^{22} : 1,4500

Produit homogène à la C.P.P.V.

Colonne 4m50 succinate de P. E. G.

Température : 180°

Pression H_2 600g

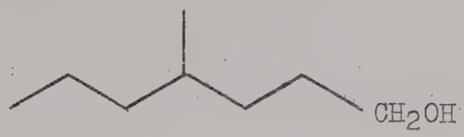
Injection : 6 µl

Spectre I. R. :

bandes à 3450 et 1047 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool primaire,
" 1650 cm^{-1} " à la double liaison.

Analyse : $C_8H_{16}O$ Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. : 74,90 12,42

METHYL-4 HEPTANOL-1 "AUTHENTIQUE" (XVIb)



$C_8H_{18}O = 130$

On l'obtient par hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine du méthyl hepténol précédent (XX) · à partir de 4,8g on obtient 4,5g (93%) d'alcool saturé (XVIb) :

Eb_{20} : 94-95° n_D^{20} : 1,4303

La littérature indique (71,72) :

Eb_{30} : 105-106° n_D^{25} : 1,4280

Produit homogène à la C. P. P. V.

Colonne 4m50 succinate de P. E. G.

Température : 170°

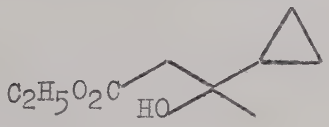
Pression H_2 : 600g

Injection · 4 µl

Allophanate : recristallisé du méthanol, F = 133-134°

Analyse : $C_{10}H_{20}O_3N_2$	Calc. % :	C 55,53	H 9,32	N 12,95
	Tr. :	55,58	9,55	12,98

CYCLOPROPYL-3 HYDROXY-3 BUTYRATE D'ETHYLE (XI)



$C_9H_{16}O_3$ = 172

On s'est inspiré de la méthode générale décrite dans Organic Syntheses par Hauser et Breslow (77).

Dans un ballon tricol muni d'un agitateur mécanique, on place 39g de zinc en feuilles séché et une pincée de chlorure mercurique. Dans une ampoule à addition on met un mélange de 100,5g de bromoacetate d'éthyle fraichement distillé, 50,5g (0,6 mole) de méthyl cyclopropyl cétone, 100ml d'ether anhydre et 100ml de benzène anhydre; une petite partie de ce mélange est ajouté dans le ballon, la réaction démarre en chauffant légèrement vers 50-60°: on verse ensuite en 1h environ le contenu de l'ampoule en maintenant un léger reflux; après la fin de l'addition on chauffe à ébullition pendant 1h puis refroidit; on verse dans de l'eau glacé et ajoute une quantité d'acide acétique telle que la solution soit légèrement acide. On extrait alors soigneusement à l'ether, lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium sec. Après évaporation sous vide des solvants et distillation on obtient 76g (74%) de l'hydroxy-ester attendu (XI) :

Eb_{20} : 104-105° n_D^{22} : 1,4436

Smith et Showell indiquent (32) :

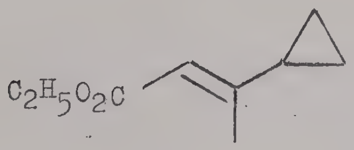
Eb_7 : 85°,5-86°,5

Spectre I.R. :

bandes à 3450 et 1140cm^{-1} attribuables à la fonction alcool
" 3050 et 1025 " " au cyclopropane
" 1721 cm^{-1} " à la fonction ester.

Analyse : $C_9H_{16}O_3$ Calc. % : C 62,76 H 9,36
Tr. : 63,23 9 13

CYCLOPROPYL-3 CROTONATE D'ETHYLE (XII)



$C_9H_{14}O_2$ = 154

La déshydratation de l'hydroxy-ester précédent (XI) se fait dans les conditions décrites par Hamlet, Heubest et Jones (78).

70, 8g (0, 41 mole) de l'hydroxy ester (XI) dans 200ml de pyridine sont refroidis par un bain deglace, on ajoute lentement en agitant 66g d'oxychlorure de phosphore fraichement distillé, puis laisse une nuit à température ambiante. On chauffe ensuite 1h au bain-marie, refroidit puis jette dans l'eau glacée, extrait à l'ether de pétrole léger, lave avec une solution N d'acide chlorhydrique puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium: à la distillation on obtient 2 fractions :

1/. 12,1g (20%) Eb_{20} : 80-95°

qui est un mélange des esters α , β et β , γ insaturés et qui, traités par l'amidure de sodium dans le benzène, comme dans le cas du cyclopropyl-3 butène-2 nitrile (VI), décrit précédemment, donne l'ester α , β -éthylénique pur :

Eb_{19} : 102° n_D^{22} : 1,4796

2/. 26, 3g (42%) d'ester α ,β éthylénique pur

Eb_{20} : 96-98° n_D^{20} : 1,4800

La chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence d'un seul constituant principal.

Colonne 2m50 silicones

Température : 182°

Injection : 10 µl

Spectre I.R. :

bandes à 3050 et 1035 cm^{-1} attribuables au cyclopropane
" 1712 cm^{-1} " au C=O conjugué de l'ester,
" 1618 " " à la double liaison conjuguée.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 234,5 mμ ε : 13.500

Analyse : $C_9H_{14}O_2$

Calc. % :	C 70,10	H	9,15
Tr. :	70,17		9,09

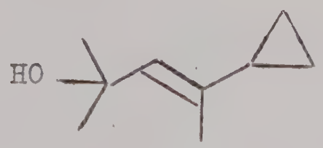
SAPONIFICATION DU CYCLOPROPYL-3 CROTONATE D'ETHYLE

1g de l'ester précédent (XII) est chauffé à reflux 1h avec 1g de potasse dans 20 ml de méthanol; après traitement de la manière habituelle, on obtient 0,65g d'acide cyclopropyl-3 crotonique (VIII), F = 96-98°.

S.Y. Tchen indique (39) : F = 99-100°

Le point de fusion du mélange des 2 échantillons ne dépresse pas.

METHYL-2 CYCLOPROPYL-4 PENTENE-3 OL-2 (Ic)



$C_9H_{16}O$ = 140

Méthode A :

On prépare une solution de Grignard à partir de 4g (0,16 mole) de magnésium sec et 23g (0,16 mole) d'iodure de méthyle dans 100ml d'éther anhydre; on ajoute en 30mn à température ordinaire 6,2g (0,04 mole) de Cyclopropyl-3 crotonate d'éthyle dans 25ml d'éther anhydre; après l'addition on laisse une nuit à température ambiante puis chauffe à reflux 15mn.

Après refroidissement, on hydrolyse avec une solution saturée et glacée de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, lave avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium puis à l'eau et sèche sur carbonate de potassium. On obtient alors 5,3g (95%) d'alcool tertiaire cyclopropanique (Ic) distillé :

$Eb_{1,3}$: 48° n_D^{19} : 1,4741

Produit homogène à la C. P. P. V.

Colonne 2m50 succinate de P. E. G.

Température : 175°

Pression H_2 : 620g

Injection : 4 µl

Spectre I. R. :

bandes à 3450 et 1143 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool tertiaire,
" 3050 et 1020 " " au cyclopropane,
" 1645 cm^{-1} " à la double liaison.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 213 mµ ε : 6.000

Analyse : $C_9H_{16}O$	Calc. % :	C 77,09	H 11,50
	Tr. :	76,95	11,34

Méthode B :

On prépare une solution de Grignard à partir de 3,7g (0,15 mole) de magnésium sec et 14,5g (0,15 mole) de bromure de méthyle dans 80ml d'éther anhydre.

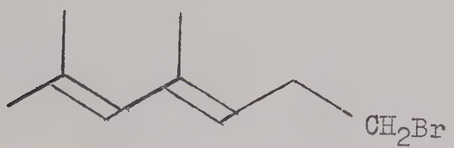
On ajoute alors, sous atmosphère d'azote, 6,2g (0,05 mole) de cyclopropyl-4 pentène-3 one-2 (VII) dans 50ml d'éther anhydre ; on laisse une nuit à température ordinaire sous azote puis on chauffe à reflux 15 mn, refroidit et hydrolyse par

une solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium sec; la distillation donne 6,3g (90%) d'alcool tertiaire (Ic) :

$$Eb_{1,2} : 46\text{-}47° \qquad n_D^{19} : 1,4742$$

Les spectres I.R. et U.V. sont identiques à ceux obtenus par la méthode A.

BROMO-1 DIMETHYL-4,6 HEPTADIENE-3,5 (XIIIc)



$C_9H_{15}Br = 203$

On agite énergiquement 15mn au vibromischer à 0° et sous atmosphère d'azote, 17,7g (0,126 mole) d'alcool tertiaire précédent (Ic) avec 50ml d'acide bromhydrique à 48%, on décante, extrait à l'éther de pétrole léger, lave au carbonate de sodium aqueux, à l'eau et sèche sur sulfate de sodium.

Après évaporation du solvant, la rectification du résidu donne 21,8g (86%) de bromure diénique (XIIIc) :

$$Eb_{1,2} : 57\text{-}59° \qquad n_D^{19,5} : 1,5048$$

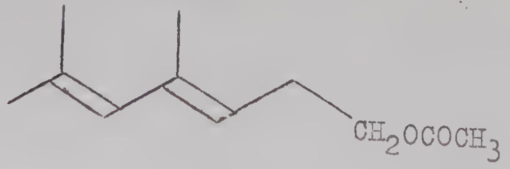
Spectre I.R. :

bandes à 1645 et 1630 cm^{-1} attribuables aux doubles liaisons conjuguées,

Spectre U.V. (alcool) :

$$\lambda_{max.} : 236,3 \ m\mu \qquad \varepsilon : 9.500$$

ACETOXY-1 DIMETHYL-4,6 HEPTADIENE-3,5 (XIVc)



$C_{11}H_{18}O_2 = 182$

21,2g (0,104 mole) de bromure précédent (XIIIc) sont chauffés à reflux 15h sous atmosphère d'azote avec 32g (0,325 mole) d'acétate de potassium anhydre et 100ml d'acide acétique distillé. Après refroidissement, on jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave au carbonate de sodium aqueux puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium; on obtient, après distillation, 13,9g (75%) d'acétate diénique (XIVc) :

$Eb_{1,3}$: 69,5-70°,5 $n_D^{22,5}$: 1,4600

La chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence de deux constituants principaux dans la proportion approximative de 65 à 35 %.

Spectre I.R. :

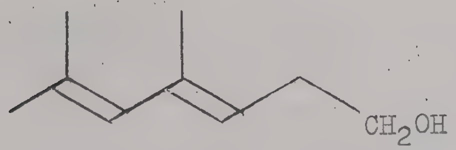
bandes à 1745 et 1235 cm^{-1} atribuables à la fonction acétate,
" 1645 et 1630 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 229 mμ ε : 8.000

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2$	Calc.% :	C 72,49	H 9,96
	Tr. :	72,60	9,82

DIMETHYL-4,6 HEPTADIENE-3,5 OL-1 (XVc)



$C_9H_{16}O$: 140

11,8g (0,065 mole) de l'acétate diénique précédent (XIVc) sont portés à reflux 1h sous atmosphère d'azote avec 13g de potasse dans 50ml de méthanol distillé; on refroidit, verse dans l'eau, acidifie par une solution 2N d'acide chlorhydrique jusqu'à neutralité, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium sec; on obtient alors 8,6g (95%) d'alcool diénique (XVc) distillé :

$Eb_{1,2}$: 66,5-67°,5 $n_D^{19,5}$: 1,4810

Bogert et Slocum indiquent pour ce même alcool (68) :

Eb_{18} : 78-80°

La chromatographie de partage en phase vapeur montre la présence de deux constituants dans la proportion approximative de 65% à 35%.

Colonne 4m50 succinate de F.E.G.

Température : 145°

Pression H_2 : 420g

Injection : 10 µl

Spectre I.R. :

bandes à 3450 et 1047 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool primaire,

" 1645 et 1630 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

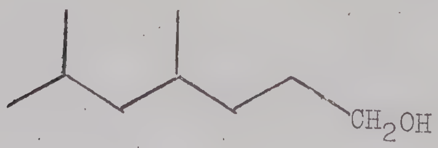
$\lambda_{max.}$: 230 mµ ε : 8.300

Analyse : $C_9H_{16}O$			
	Calc.% :	77,09	H 11,50
	Tr. :	77,52	11,64

Allophanate : préparé selon la méthode de Schinz (66) ; recristallisé du méthanol, F = 132-134°.

Analyse : $C_{11}H_{18}O_3N_2$				
	Calc.% :	C 58,39	H 8,02	N 12,38
	Tr. :	58,52	8,19	12,35

DIMETHYL-4,6 HEPTANOL-1 (XVIc)



$C_9H_{20}O$ = 144

3,9g (0,0278 mole) d'alcool diénique précédent (XVc) sont hydrogénés catalytiquement dans 25ml de méthanol et en présence d'oxyde de platine; après absorption de la quantité calculée d'hydrogène, on filtre, évapore sous vide le solvant et obtient après distillation 3,5g (87,5%) d'alcool saturé (XVIc) :

Eb_1 : 62-63°　　　n_D^{19} : 1,4328

Produit homogène à la C. P. P. V.

Colonne 4m50 succinate de P. E. G.

Température : 175°

Pression H_2 : 620g

Injection : 4 µl

Le mélange de cet alcool avec le diméthyl-4,6 heptanol-1 "authentique", décrit plus loin, ne donne qu'un seul constituant à la C. P. P. V. ; mêmes conditions que ci-dessus.

Spectre I. R. :

bandes à 3300 et 1050 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool.

Le spectre I. R. est identique à celui de l'authentique.

Allophanate : préparé selon la méthode de Schinz (66); recristallisé du méthanol, F = 127-128°.

Le point de fusion du mélange de ce dérivé avec un échantillon "authentique" préparé ultérieurement ne donne pas de dépression.

METHYL-4 CYCLOPROPYL-2 PENTANOL-2 (XXI)

$C_9H_{18}O$ = 142

Il a été préparé par J. Henry (74).

On prépare une solution de Grignard à partir de 36g (1,5 mole) de magnésium sec et 206g (1,5mole) de bromure d'isobutyle dans 350ml d'éther anhydre; on additionne en refroidissant par un bain de glaçe 42g (0,5 mole) de méthyl cyclopropyl cétone dans 200ml d'éther anhydre puis on laisse une nuit à température ordinaire et chauffe 1h à ébullition; on refroidit, hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium.

Après évaporation de l'éther, on distille 44,5g (63%) d'alcool tertiaire cyclopropanique (XXI) :

Eb_{20} : 74-75° n_D^{22} : 1,4428

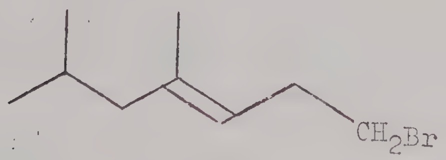
J. Henry indique (74) :

Eb_{12} : 63-64° n_D^{18} : 1,4441

Spectre I.R. :

bandes à 3300 et 1145 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool tertiaire,
" 3065 et 1018 " " au cyclopropane.

BROMO-1 DIMETHYL-4,6 HEPTENE-3 (XXII)



$C_9H_{17}Br = 205$

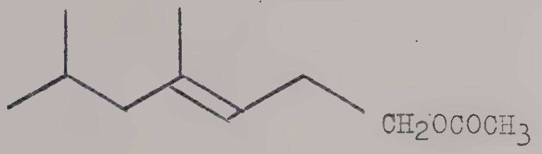
On agite énergiquement au vibromischer 15mn à 0° 28,4g (0,2 mole) de l'alcool cyclopropanique précédent (XXI) avec 80ml d'acide bromhydrique à 48%, on décante, extrait à l'éther de pétrole léger, lave au carbonate de sodium puis à l'eau, sèche sur sulfate de sodium sec; après distillation on obtient 35,2g (86%) de bromure éthylénique (XXII) :

Eb_{17} : 89,5-92° $n_D^{21,5}$: 1,4724

Spectre I.R. :

bande à 1660 cm^{-1} attribuable à la double liaison.

ACETOXY-1 DIMETHYL-4,6 HEPTENE-3 (XXIII)



$C_{11}H_{20}O_2$ = 184

19,4g (0,0945 mole) de bromure éthylénique précédent (XXII) sont chauffés à reflux 17h avec 30g d'acétate de potassium anhydre et 100ml d'acide acétique distillé; après refroidissement, on verse dans l'eau, extrait à l'éther, lave au carbonate de sodium aqueux puis à l'eau; après séchage sur sulfate de sodium sec et distillation on obtient 16,2g (93%) d'acétate éthylénique (XXIII) :

$Eb_{1,2}$: 63° n_D^{21} : 1,4368

Produit homogène à la C.P.P.V. :

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 175°

Pression H_2 : 620g

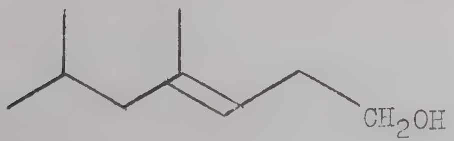
Injection : 4 µl

Spectre I.R. :

bandes à 1748 et 1235 cm^{-1} attribuables à la fonction acétate,
" 1660 cm^{-1} " à la double liaison.

Analyse : $C_{11}H_{20}O_2$ Calc.% : C 71,69 H 10,94
Tr. : 71,66 10,67

DIMETHYL-4,6 HEPTENE-3 OL-1 (XXV)



$C_9H_{18}O$ = 142

21g (0,11 mole) d'acétate précédent (XXIII) sont chauffés à reflux 1h sous azote avec 22g de potasse dans 100ml de méthanol anhydre. Après traitement de la manière habituelle on obtient 14g (90%) d'alcool primaire (XXV) distillé :

$Eb_{1,3}$: 62-62°5 n_D^{22} : 1,4497

Produit homogène à la C. P. P. V.

Colonne 4m50 succinate de P. E. G.

Température : 175°

Pression H_2 : 620g

Injection : 4 µl

Spectre I. R. :

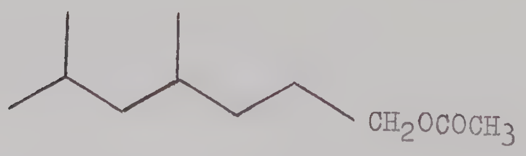
bandes à 3450 et 1050 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool primaire,
" 1660 cm^{-1} " à la double liaison.

Analyse : $C_9H_{18}O$ Calc. % : C 75,99 H 12,76
Tr. : 76,28 12,70

Allophanate : préparé selon la méthode de Schinz (66); recristallisé du méthanol, F = 144-145°.

Analyse : $C_{11}H_{20}O_3N_2$ Calc. % : C 57,87 H 8,83 N 12,27
Tr. : 58,05 8,61 12,12

AXETOXY-1 DIMETHYL-4,6 HEPTANE (XXIV)



$C_{11}H_{22}O$ = 186

14,215g (0,077 mole) d'acétoxy-1 diméthyl-4,6 heptène-3 (XXIII) sont hydrogénés catalytiquement dans l'alcool éthylique en présence d'oxyde de platine, après absorption de la quantité calculée d'hydrogène, on évapore l'éthanol sous vide et l'on obtient 10,6g (74%) d'acétate saturé (XXIV) par distillation :

Eb_{18} : 98° $n_D^{21,5}$: 1,4212

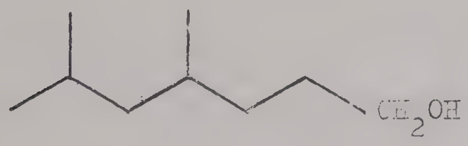
Spectre I.R. :

bandes à 1750 et 1235 cm^{-1} attribuables à la fonction acétate.

Produit homogène à la C.P.P.V.

Analyse : $C_{11}H_{22}O$	Calc.% :	C 70,92	H 11,90
	Tr. :	71,15	12,08

DIMETHYL-4,6 HEPTANOL-1 "AUTHENTIQUE" (XVIc)



$C_9H_{20}O$ = 144

10g (0,053 mole) de l'acétate saturé précédent (XXIV) sont chauffés à reflux 1h avec 12g de potasse dans 50ml de méthanol; on refroidit, jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave avec une solution 2N d'acide chlorhydrique puis à l'eau; on sèche sur carbonate de potassium sec et après distillation on obtient 7,2g (94%) d'alcool saturé (XVIc) :

Eb_1 : 63-64° n_D^{22} : 1,4305

Produit homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 175°

Pression H_2 : 620g

Injection : 4µl

Spectre I.R. :

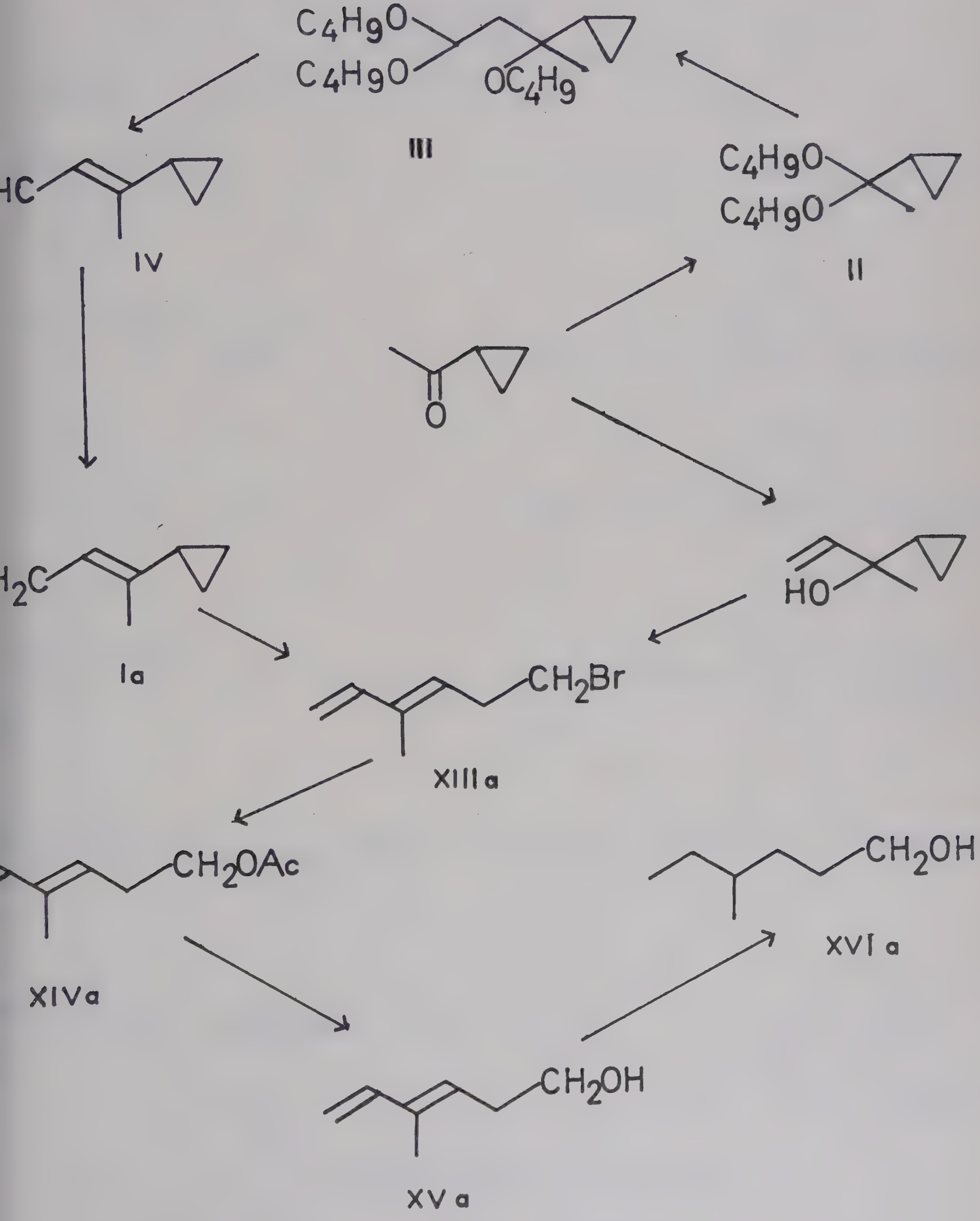
bandes à 3300 et 1050 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool primaire,

Analyse : $C_9H_{20}O$				
	Calc. %	:	C 74,93	H 13,98
	Tr.	:	75,14	13,91

<u>Allophanate</u> : préparé selon la méthode de Schinz (66); recristallisé du méthanol, F = 126-128°.

Analyse : $C_{11}H_{22}O_3N_2$					
	Calc. %	:	C 57,36	H 9,63	N 12,17
	Tr.	:	57,43	9,67	12,09

Tableau 1



C4H9O
C4H9O
OC4H9
III
HC
IV
C4H9O
C4H9O
II
O
H2C
Ia
HO
CH2Br
XIII a
CH2OAc
XIVa
CH2OH
XVI a
CH2OH
XV a

Tableau 2

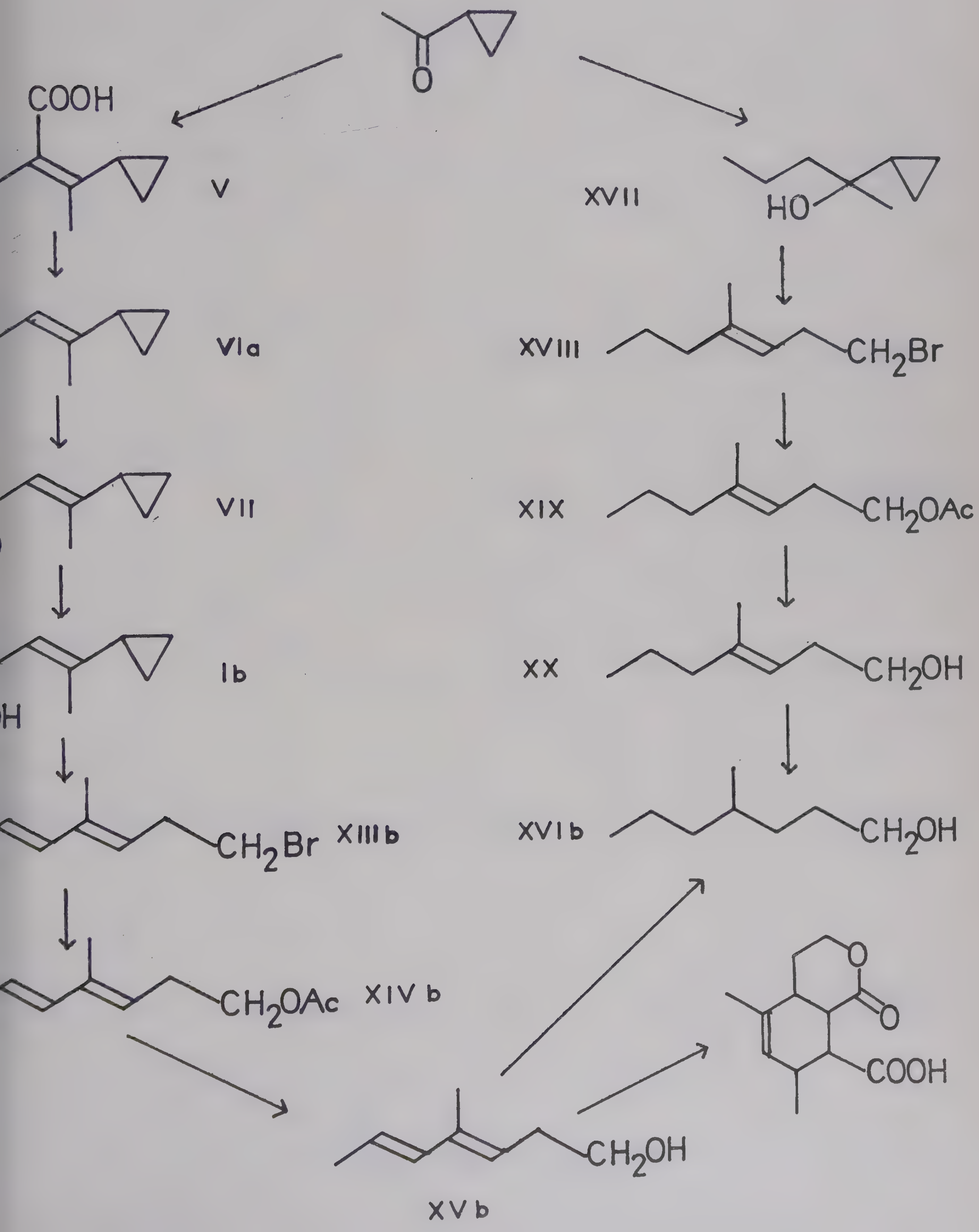
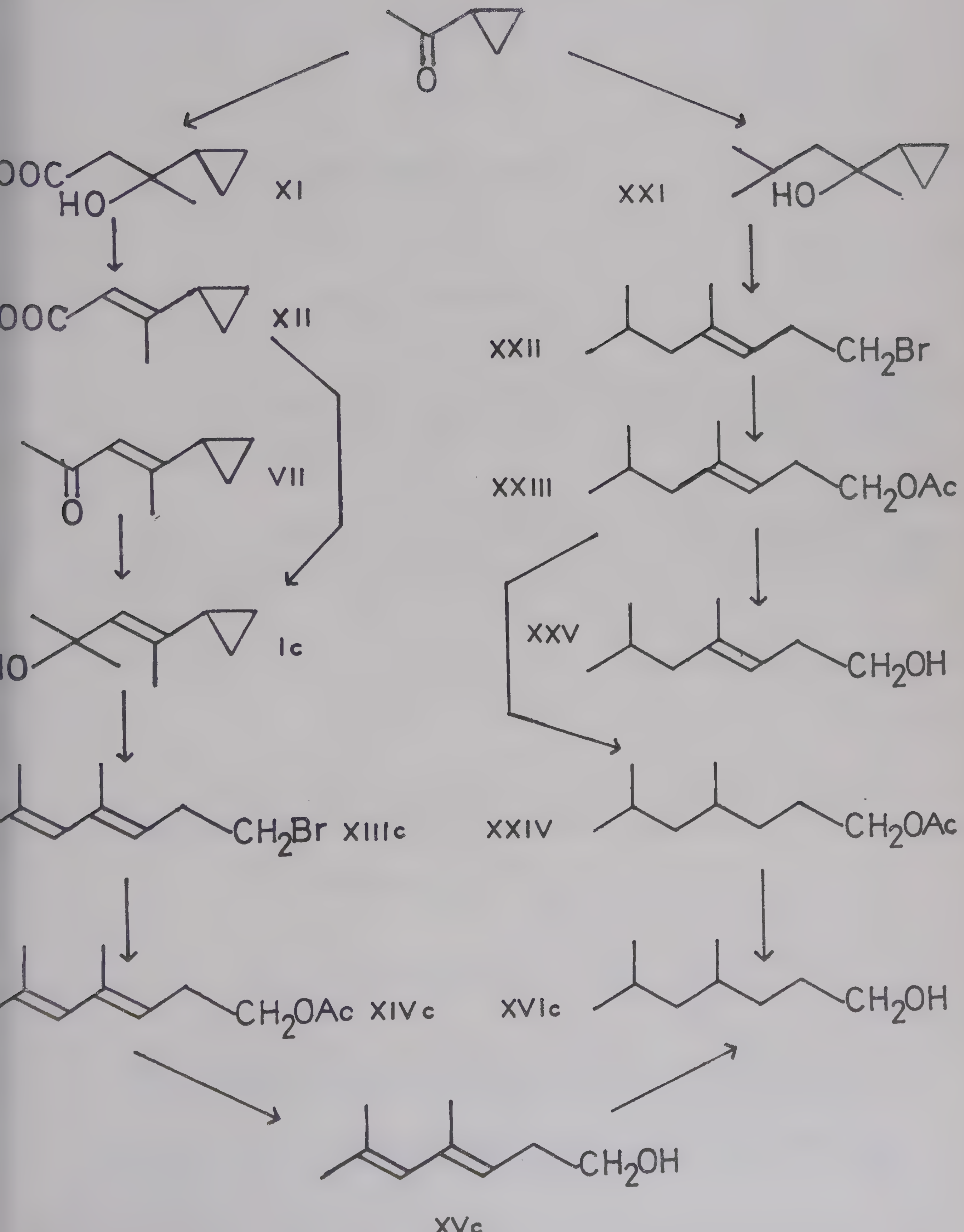

COOH
V
VIa
VII
Ib
CH2Br
XIIIb
CH2OAc
XIVb
XVII
HO
XVIII
CH2Br
XIX
CH2OAc
XX
CH2OH
XVIb
CH2OH
COOH
CH2OH
XVb

Tableau 3



XI
XII
VII
Ic
CH_2Br XIIIc
CH_2OAc XIVc
XXI
XXII
CH_2Br
XXIII
CH_2OAc
XXV
CH_2OH
XXIV
CH_2OAc
XVIc
CH_2OH
CH_2OH
XVc

DEUXIEME PARTIE

PARTIE THEORIQUE

La première partie avait exposé quelques exemples de transposition allylique vinylogue ou "Anionotropie à 5 carbones", nous allons maintenant examiner quelques cas connus d'anionotropie à 7 carbones et plus.

Le premier exemple de ce réarrangement est dû à Heilbron, Jones et Mc Combie (25) qui, en condensant l'acétylure de sodium sur l'octatriénal, obtiennent un carbinol acétylénique qui peut être transposé en milieu acide en trienynol conjugué.

Cette méthode élégante pour obtenir des composés polyéniques a été effectuée sur des molécules plus longues telles que :

$$CH_3-(CH{=}CH)_n-\underset{OH}{CH}-C{\equiv}C-\underset{OH}{CH}-(CH{=}CH)_n-CH_3$$

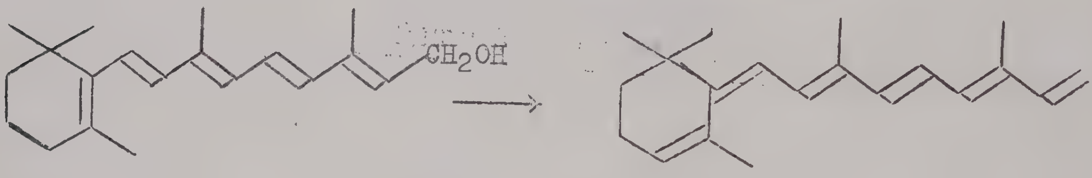
$$\downarrow$$

$$CH_3-\underset{OH}{CH}-(CH{=}CH)_n-C{\equiv}C-(CH{=}CH)_n-\underset{OH}{CH}-CH_3$$

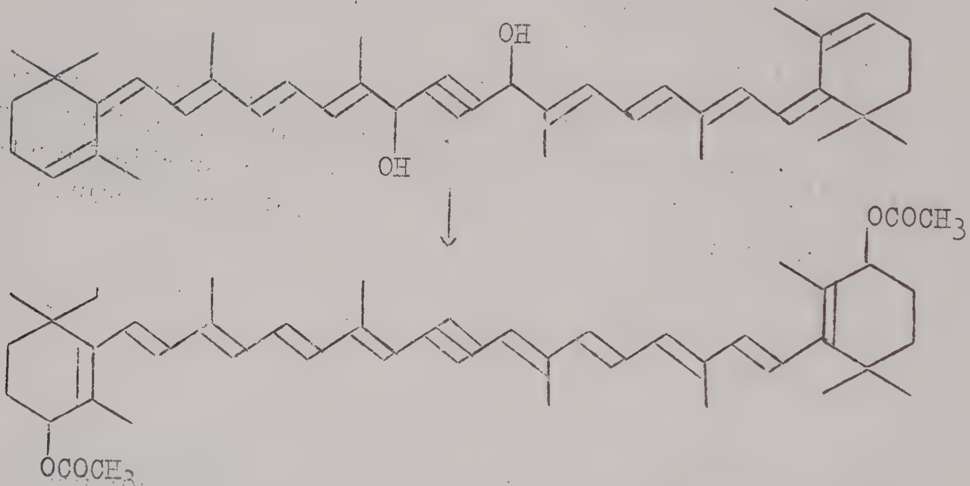
pour lesquelles Heilbron, Jones et Raphaël (79) ont étudié le cas où n=3 et Inhoffen, Pommer et Bohlmann (80) les cas où n=1 et 2.

Mais ce réarrangement a surtout été utilisé dans la série de la vitamine A et des caroténoïdes; on peut citer, comme

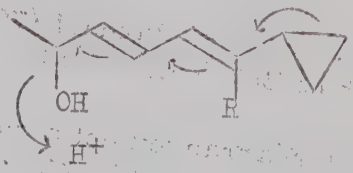
un des premiers exemples, le passage de la vitamine A à l'anhydrovitamine A par Shantz, Embree et Cawley (81) et Meunier (82) :



Plus récemment O. Isler et ses collaborateurs (83), dans la série des caroténoïdes, ont fait migrer dix doubles liaisons en transposant par l'acide acétique :



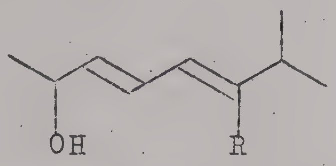
Le succès des transpositions allyliques vinylogues précédentes faisant intervenir plusieurs doubles liaisons conjuguées, nous a amenés à étudier la préparation de composés ayant deux doubles liaisons entre la fonction alcool et le noyau cyclopropane pour voir s'il était encore possible de leur appliquer une transposition homoallylique vinylogue :



XXXIX : R = H

LV : $R = CH_3$

Parallèlement à la synthèse des carbinols α, β - γ, ε -diéniques ε-cyclopropaniques, nous avons aussi préparé des alcools du type :



XXX : R = H

LI : R = CH_3

afin de mettre au point les diverses méthodes de synthèse. Nous avons pu ainsi comparer leurs spectres d'absorption avec ceux des composés cyclopropaniques, ainsi que les spectres ultra-violets des cétones correspondantes et de leurs dérivés.
(cf: Tableau page 78)

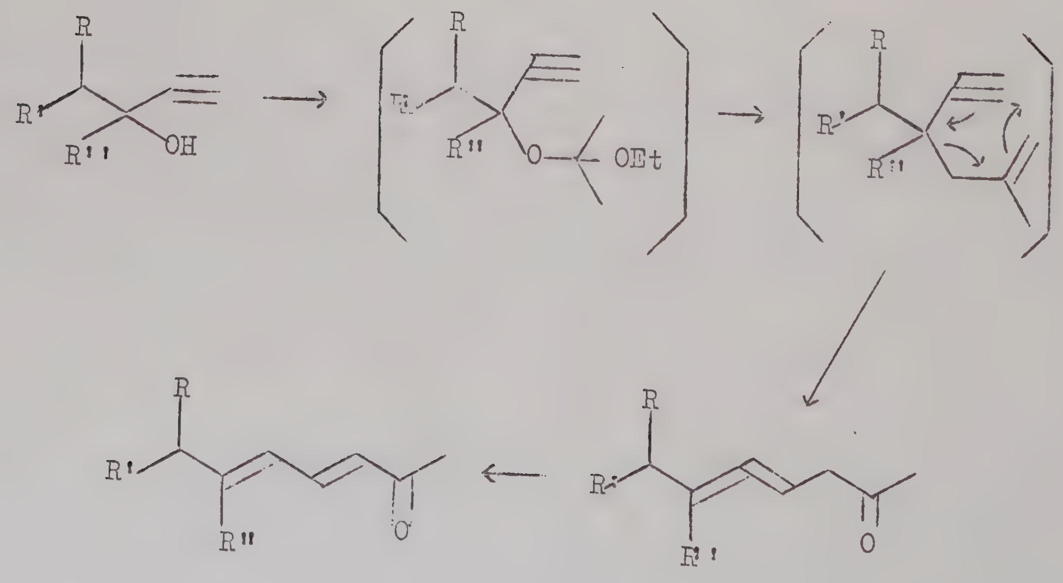
Les carbinols diéniques ainsi préparés et les cétones correspondantes possèdent en outre une odeur agréable.

ETUDE DU METHYL-7 OCTADIENE-3,5 OL-2 (XXX)

(Cf. Tableau 4, page 117)

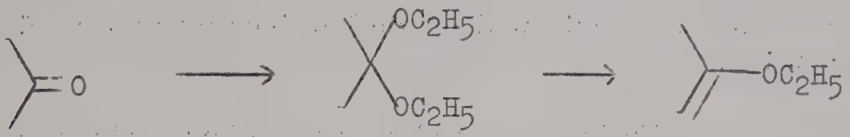
L'éthynyl isopropyl carbinol (XXVII) a été préparé à partir de l'isobutyraldéhyde (XXVI) selon le procédé général de Jones, Skatteböl et Whiting (84) qui consiste à faire passer un courant d'acétylène dans une solution de Grignard du bromure d'étyle, puis addition de l'aldéhyde en maintenant le courant d'acétylène pendant toute la durée de l'opération qui se fait dans le tétrahydrofuranne anhydre. Le carbinol acétylènique (XXVII) est obtenu avec un rendement de 86 % ; il avait déjà été synthétisé pour la première fois par Krestinskii et M..r..n (85) qui en donnaient les constantes physiques.

Pour obtenir la diénone (XXIX) nous avons appliqué une méthode décrite par R. Marbet et G. Saucy (86) dont un brevet de la société Hoffmann-La Roche (87) donne de nombreux exemples. L'addition de l'éthoxy-2 propène-1 sur le carbinol acétylénique conduit à un cétal mixte qui perd facilement une molécule d'alcool pour donner un éther vinyl-propargylique. En opérant à température suffisamment élevée, l'éther vinyl-propargylique est transformé en cétone allénique selon la transposition classique de L. Claisen. Par isomérisation en milieu alcalin on obtient enfin la diénone conjugué.



La réaction se fait à l'ébullition dans l'éther de pétrole (Eb :80-100°) en présence d'acide paratoluène sulfonique et sous atmosphère d'azote.

L'éthoxy-2 propène-1 (88) est obtenu par enlèvement d'une molécule d'alcool éthylique au diéthylcétal de l'acétone, lui-même obtenu par Pollack et Hurd (89) par réaction entre l'orthoformiate d'éthyle, l'alcool absolu et l'acétone en présence d'acide paratoluène sulfonique.



L'éthynyl isopropyl carbinol (XXVII) et l'éthoxy-2 propène ont donné par cette méthode la cétone allénique (XXVIII) avec un rendement de 60 %.

Le spectre I.R. possède une bande à 1975 cm^{-1} caractéristique du système allénique et à 1724 cm^{-1} attribuable à l'absorption du groupement carbonyle non conjugué ; cette cétone est caractérisée par ses données analytiques et spectrales :

Spectre U.V. : $\lambda_{max.}$: 240 mμ ε : 16.400

ainsi que par les analyses et spectres ultra-violet de ses dérivés.

En traitant la cétone (XXVIII) par une solution méthanolique de soude comme l'indiquent les auteurs du brevet Hoffmann-La Roche (87) on obtient la méthyl-7 octadiène-3,5 one-2 (XXIX) avec un rendement de 73,5 %; celle-ci possède un spectre I.R. différent de celui du composé (XXVIII) puisqu'il y a disparition totale de la bande allénique et apparition de 2 bandes à 1630 et 1595 cm^{-1} attribuables aux doubles liaisons conjuguées.

Les spectres U.V. de la cétone (XXIX) ($\lambda_{max.}$: 276,5 mμ ε =24.200) et de ses dérivés sont différents de ceux de (XXVIII) et sont caractéristiques d'un système diénique conjugué à la fonction cétone.

Afin de prouver la structure de ces composés nous avons hydrogéné totalement la cétone (XXIX) en présence d'oxyde de platine afin d'obtenir la méthyl octanone (XXXII) :

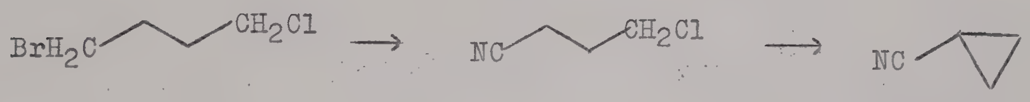
Cette cétone saturée (XXXII) avait déjà été obtenue par Heilbron, Jones et Weedon (90) qui en avaient préparé une semi-carbazone. Un échantillon authentique a pu être obtenu par hydrogénation de la méthyl-7 octène-6 one-2 (XXXI) préparé par R. Guégan (12)suivant la méthode de Daesslé, Favre et Schinz (91) ; le point de fusion du mélange des deux échantillons de semi-carbazone ne donne pas de dépression.

Enfin la réduction, par le borohydrure de potassium, de la cétone diénique (XXIX) conduit avec un bon rendement (95 %) au méthyl-7 octadiène-3,5 ol-2 (XXX) ; celui-ci est caractérisé par ses données analytiques et spectrales (spectre U.V. $\lambda_{max.}$: 231 mμ ε : 24.100). Il possède en outre une odeur agréable.

ETUDE DU CYCLOPROPYL-6 HEXADIENE-3,5 OL-2 (XXXIX)

Pour obtenir la cyclopropyl-6 hexadiène-3,5 one-2 (XXXVIII) nous avons suivi la même méthode que dans le cas de la méthyl-7 octadiène-3,5 one-2 (XXIX). Pour cela il nous a fallu d'abord préparer l'éthynyl cyclopropyl carbinol (XXXV) de la façon suivante :

(Cf. Tableau n°6, page118)

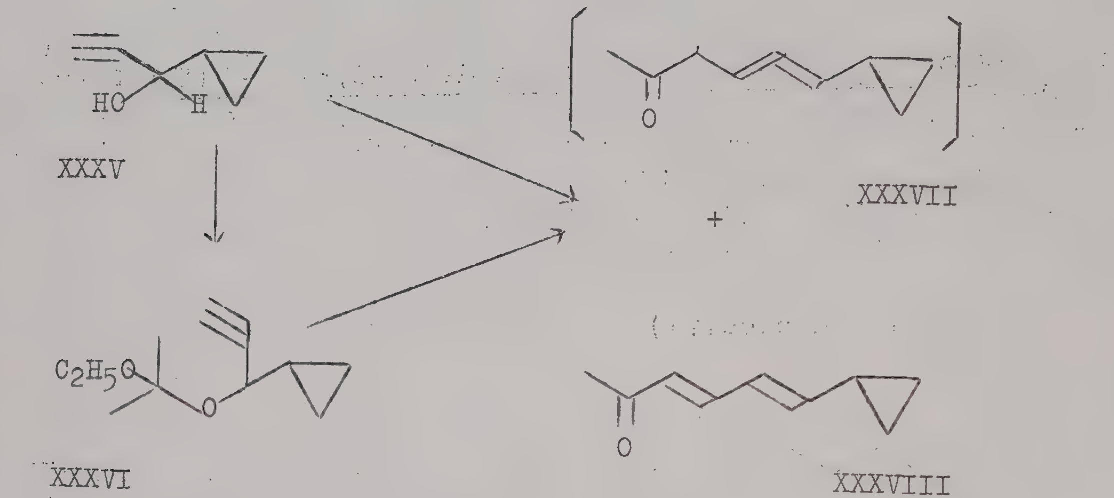


XXXIII

Le cyclopropane carbonitrile (XXXIII) est préparé avec un excellent rendement (82 %) par cyclisation, par l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide, selon la méthode décrite dans Organic Syntheses (92), du γ-chlorobutyronitrile, lui-même préparé par action du cyanure de potassium sur le chlorobromure de triméthylène (93). Le passage au cyclopropane carboxaldéhyde (XXXIV) a été décrit par Smith et Rogier (94) ; ils l'obtiennent par réduction par l'hydrure double de lithium et d'aluminium dans l'éther anhydre et à une température de -60°.

Le carbinol acétylénique (XXXV) est obtenu avec un rendement de 83 % par action d'une solution de bromure d'éthynyle magnésium sur l'aldéhyde (XXXIV) selon le procédé de Jones, Skatteböl et Whiting (84) ; il est caractérisé par ses données analytiques et spectrales et par l'analyse de son α-naphtyluréthane.

Si l'on fait agir l'éthoxy-2 propène-1 sur ce carbinol,en présence d'un catalyseur acide, dans les mêmes conditions que pour l'éthynyl isopropyl carbinol (XXVII) on obtient après traitement du produit réactionnel et distillation à l'aide d'une colonne à bande tournante, deux fractions principales :



- La première fraction est composée du cétal mixte obtenu par addition du cyclopropyl-3 propyn-1 ol-3 (XXXV) sur l'éthoxy-2 propène-1 et dont l'analyse correspond bien à la formule (XXXVI); son spectre I.R. présente encore les bandes acétyléniques à 3280 et 2120 cm^{-1}, ainsi que des bandes à 1070 et 1160 cm^{-1} attribuables au cétal mixte.

- La deuxième fraction est un mélange d'environ 55 % (calculé d'après le spectre U.V.) de cétone allénique (XXXVII) qui n'a pu être isolée à l'état pur et qui n'est décelée que par la présence de la bande allénique à 1975 cm^{-1} dans le spectre I.R. et de 45 % de cétone diénique (XXXVIII).

A partir du cétal (XXXVI), par ébullition dans l'éther de pétrole (Eb : 80-100°) en présence d'acide paratoluène sulfonique, on peut obtenir 45 % du mélange des deux cétones (XXXVII et XXXVIII).

D'après la communication de R. Marbet et G. Saucy (86), les cétals mixtes du type (XXXVI) devraient être très instables. Il est donc surprenant d'avoir pu obtenir le cétal (XXXVI) à l'état pur, d'autant plus qu'au cours d'un autre essai, apparemment dans les mêmes conditions, nous avons pu transformer le carbinol acétylénique (XXXV) directement en mélange des cétones allénique et diénique avec une rendement de 70 %. Le succès de nos transformations sépa-

rées (XXXV → XXXVI) et (XXXVI → XXXVII + XXXVIII) confirme bien le mécanisme proposé par les auteurs Suisses. Il faut remarquer que les Suisses avaient étudié la transformation des alcools tertiaires, alors que notre cétal (XXXVI) est issu d'un alcool secondaire, ce qui peut conduire à des propriétés légèrement différentes.

Le mélange de cétones (XXXVII et XXXVIII) est isomérisé en diénone conjuguée pure en traitant par une solution méthanolique de soude, avec un rendement de 73,5 %. C'est un liquide jaune pâle qui possède une odeur agréable.

La cyclopropyl-6 hexadiène-3,5 one-2 (XXXVIII) est caractérisée par ses données analytiques et spectrales :

Spectre U.V. : $\lambda_{max.}$: 294 mμ ε : 21.750

ainsi que par les données analytiques et spectrales de ses dérivés. Par réduction à l'aide de borohydrure de potassium, on obtient 94 % de cyclopropyl-6 hexadiène-3,5 ol-2 (XXXIX).

Cet alcool est caractérisé par ses données analytiques et spectrales :

Spectre U.V. : $\lambda_{max.}$: 240,5 mμ ε : 25.000

de plus, il ne présente qu'un seul constituant par passage en chromatographie de partage en phase vapeur.

Par hydrogénation totale, en présence d'oxyde de platine, de l'alcool diénique (XXXIX) on obtient le cyclopropyl hexanol (XL) avec un rendement de 85 %.

L'alcool (XL), traité par une solution d'anhydride chromique dans la pyridine, donne 95 % de cétone correspondante (XLI); celle-ci est caractérisée par ses données analytiques et spectrales ainsi que celles de ses dérivés.

La cétone cyclopropanique saturée (XLI) et ses dérivés ont été comparés à un échantillon authentique préparé de la manière suivante :

(Cf. Tableau 6, page118)

La dicyclopropylcétone (XLII) est préparée selon la méthode de Hart et Curtis (52) à partir de γ -butyrolactone, puis par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium, on obtient 86 % de dicyclopropylcarbinol (XLIII) décrit par les mêmes auteurs (52). L'action de l'acide bromhydrique à 48 % selon la méthode habituelle conduit à 80,5 % de bromo-1 cyclopropyl-4 butène-3 (XLIV) qui avait été déjà cité par Hanack et Eggensperger (95). Ce bromure est bien caractérisé par son spectre ultra-violet ($\lambda_{max.}$: 206,5 mμ ε : 9.200) qui correspond à l'absorption du système conjugué double liaison-cyclopropane. Pour obtenir la cétone éthylénique cyclopropanique (XLV), on s'est inspiré des travaux de Sarycheva et collaborateurs (96) et de R. Guégan (12). En traitant le dérivé de Grignard du bromure (XLIV) par l'anhydride acétique à une température de -70°, on obtient 58 % de cétone éthylénique (XLV) caractérisée par son spectre ultra-violet :

Spectre U.V. : $\lambda_{max.}$: 206,5 mμ ε : 6.700

et par l'analyse de sa dinitro-2,4 phényl hydrazone.

Par hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine, on obtient la cétone saturée (XLI) dont les dérivés sont identiques à ceux obtenus précédemment par oxydation de l'alcool cyclopropanique (XL).

Si l'on traite l'alcool diénique cyclopropanique (XXXIX) par l'acide bromhydrique à 48 % pendant 15 mn à 0°, celui-ci subit une transposition homoallylique vinylogue qui conduit au bromure triénique (XLVIa) avec un rendement de 70 %.

(Cf. Tableau 6, page118)

XXXIX XLVI

a) X = Br
b) X = $OCOCH_3$
c) X = OH

Après purification par distillation, ce bromure est obtenu à l'état solide, F = 38-40°, il est caractérisé par son spectre U.V. :

$\lambda_{max.}$: 258   267   et   277 m μ

ε : 34.950 46.600 et 38.600

Par ébullition dans un mélange acétate de potassium-acide acétique, on obtient 54 % d'acétate triénique (XLVIb), homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur (colonne de succinate depdyéthylèneglycol) et caractérisé par son spectre ultra-violet :

$\lambda_{max.}$: 256   265,5   et   276 m μ

ε : 35.000 46.950 et 37.600

L'acétate triénique (XLVIb) est ensuite saponifié par de la potasse méthanolique, pour donner 69 % d'alcool triénique (XLVIc) qui ést recristallisé de l'éther de pétrole léger, F = 66-67° ; c'est un produit homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur, qui est caractérisé par son analyse et ses spectres d'absorption et notamment le spectre ultra-violet qui est caractéristique d'un système triénique conjugué.

Spectre U.V. : $\lambda_{max.}$: 256   265   et   27 ,5 m μ

ε : 41.130 55.360 et 42.310

Cesmaxima correspondent bien au spectre U.V. de l'homologue inférieur, octatriène-2,4,6 ol-1, décrit par B.C.L. Weedon et R.J. Woods (97)

$\lambda_{max.}$: 256   264,5   et   278 mμ

ε : 42.500 53.000 et 46.500

Pour prouver la structure linéaire de ces composés, nous avons hydrogéné totalement l'alcool triénique (XLVIc).

Le nonanol-1 ainsi obtenu (XLVII) est homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur; il donne une α -naphtyluréthane dont le point de fusion ne donne pas de dépression avec un échantillon authentique. De plus, le mélange des deux échantillons de nonanol ne donne qu'un seul constituant par passage à la C.P.P.V.

ETUDE DU DIMETHYL-6,7 OCTADIENE-3,5 OL-2 (LI)

(Cf. Tableau 5, page 117)

La diméthyl-6,7 octadiène-3,5 one-2 (L) a été préparée de deux façons différentes à partir du diméthyl-3,4 pentyn-1 ol-3 (XLVIII); celui-ci avait déjà été décrit par Naves et Ardizio (98).

On l'a préparé par action d'une solution d'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide sur la méthyl isopropyl cétone avec un rendement de 81 % selon la méthode de Vaughn, Vogt et Nieuwland (99).

La première méthode pour obtenir la cétone diénique (L) est celle de R. Marbet et G. Saucy (86-87) employée dans les deux séries précédentes.

Nous n'avons pas cherché à isoler le cétal mixte intermédiaire provenant de l'addition de l'éthoxy-2 propène-1 sur le carbinol acétylénique (XLVIII) ni la cétone allénique, car le rendement global de la réaction était trop faible (16 %) ; en isomérisant directement par un agent alcalin on obtient la cétone diénique (L) qui est caractérisée par son spectre U.V. :

$$\lambda_{max.} : 291,5 \text{ m}\mu \qquad \varepsilon : 20.500,$$

par une dinitro-2,4 phénylhydrazone , une semi-carbazone et les spectres ultra-violets de ses dérivés.

Ce composé (L) avait déjà été obtenu par I. N. Nazarov et collaborateurs (100) en pyrolysant l'acétoacétate du diméthyl-3,4 pentyn-1 ol-3 (XLIX).

Nous avons repris cette méthode en nous inspirant du procédé de Kimel et collaborateurs (101) ; l'acétoacétate (XLIX) est obtenu avec un rendement de 92 % par action du dicétène fraichement distillé sur l'alcool acétylénique (XLVIII) . La pyrolyse de l'acétoacétate à 180° pendant environ 1h conduit à 40 % de cétone diénique (L). Les spectres I.R. et U.V. et les dérivés sont identiques à ceux obtenus par la première méthode.

La réduction, par le borohydrure de potassium, de la diénone (L) donne 60 % de diméthyl-6,7 octadiène-3,5 ol-2 (LI).

Celui-ci est caractérisé par ses données analytiques et spectrales,

spectre U.V. : $\lambda_{max.}$: 239 mμ ε : 22.725

qui correspond à l'absorption du système diénique conjugué. De plus, cet alcool possède une odeur agréable.

ETUDE DU CYCLOPROPYL-6 HEPTADIENE-3,5 OL-2 (LV)

(Cf. Tableau 7, page 119)

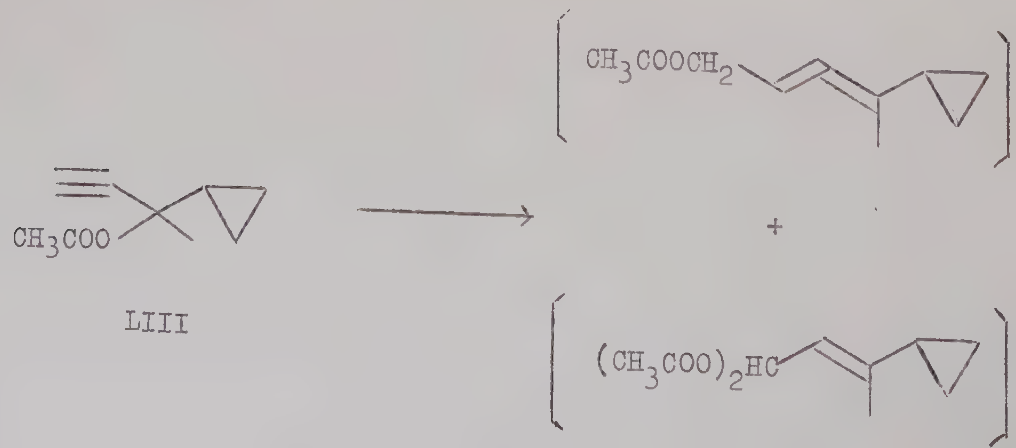
Pour obtenir le cyclopropyl-3 butyn-1 ol-3 (LII) nous avons reproduit le procédé opératoire décrit par Ch. Descoins (102) selon la méthode de Vaughn, Vogt et Nieuwland (99) qui consiste à faire réagir l'acétylure de sodium sur la méthyl cyclopropyl cétone dans l'ammoniac liquide.

Nous avons employé deux méthodes pour obtenir la cyclopropyl-6 heptadiène-3,5 one-2 (LIV).

La première méthode est celle employée par H. Linarès (103) pour transformer des alcools α - β -éthyléniques en cétones γ - δ éthyléniques. On fait réagir l'éthoxy-2 propène-1 sur l'alcool acétylénique (LII) à température ordinaire et en présence de quelques gouttes d'une solution saturée d'acide chlorhydrique dans de l'éther anhydre, puis après chauffage à reflux, on distille la fraction volatile.

Par chauffage du résidu à 180° puis distillation, on n'obtient que quelques gouttes d'un liquide jaune clair d'odeur agréable qui donne une semi-carbazone et une dinitro-2,4 phényl hydrazone caractérisées par leurs analyses et leurs spectres U.V. ; plusieurs essais dans ces conditions analogues n'ont pas donné de meilleurs résultats. D'autre part la méthode du brevet Hoffmann-La Roche (87), appliquée aux deux premières séries déjà étudiées, n'a donné aucun résultat.

Pour obtenir des quantités intéressantes de cétone diénique cyclopropanique (LIV) nous avons appliqué à l'acétoxy-3 cyclopropyl-3 butyn-1 (LIII) la méthode de Saucy, Marbet, Lindlar et O. Isler (104) :



L'acétate (LIII) est obtenu avec un rendement de 76 % par la méthode de H.D. Hartzler (105), par action d'une suspension d'hydrure de sodium à 53 % dans le benzène sur l'alcool (LII) puis addition de la quantité équimoléculaire d'anhydride acétique sur le sel de sodium ainsi obtenu ; l'acétate est caractérisé par son spectre infra-rouge et son analyse.

L'acétate (LIII) est chauffé dans l'acide acétique en présence de carbonate d'argent ; on obtient un mélange d'allène acétate et de d'acétate cyclopropaniques qui est directement traité par l'acétone avec une solution aqueuse de soude à 3,5 % . On obtient de cette manière 13 % de cétone diénique cyclopropanique (LIV) qui a pu être analysée et dont le spectre U.V. ($\lambda_{max.}$: 306 mμ ε : 23.315) est caractéristique d'une cétone conjuguée aux deux doubles liaisons et au cyclopropane. Plusieurs essais dans les mêmes conditions n'ont pas donné de meilleurs rendements.

Les dérivés sont identiques à ceux analysés et provenant de la première méthode.

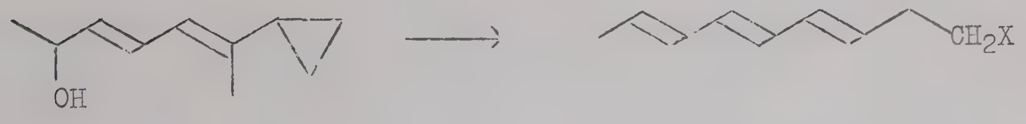
La réduction par borohydrure de potassium donne 90 % d'alcool diénique (LV) :

Spectre U.V. (alcool) : $\lambda_{max.}$ = 245,5 mμ ε : 23.750

C'est un solide, F = 33-35°, qui est purifié par distillation ; il est caractérisé par ses données analytiques et spectrales et il se révèle être homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur.

Si l'on traite l'alcool diénique (LV) par l'acide bromhydrique à 48 % pendant 15 mn à 0°, celui-ci subit une transposition homoallylique vinylogue qui conduit au bromure triénique (LVIa) avec un rendement de 76,5 %.

(Cf. Tableau 7, page 119)



LV LVI

a) X = Br
b) X = $OCOCH_3$
c) X = OH.

Son spectre U.V. est caractéristique d'un système triénique conjugué :

$\lambda_{max.}$: 259,5 269,5 et 278,5 mμ

ε : 28.435 36.400 et 31.560

Par ébullition dans un mélange acétate de potassium-acide acétique, on obtient 23 % d'acétate triénique (LVIb), homogène à la C.P.P.V. (colonne de succinate de polyéthylène glycol) et caractérisé par son spectre ultra-violet :

$\lambda_{max.}$: 258,5 267,5 et 277,5 mμ

ε : 26.740 34.500 et 28.300

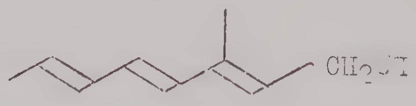
Le mauvais rendement dans l'acétylation est du au chauffage trop prolongé qui polymérise une partie du produit.

Enfin le traitement habituel par la potasse méthanolique donne 85 % d'alcool triénique correspondant (LVIc), homogène à la C.P.P.V. et caractérisé par son spectre U.V. :

$\lambda_{max.}$: 258,5 268 et 277 mμ

ε : 29.330 38.100 et 32.150

Ce spectre est en accord avec celui de son homologue inférieur, méthyl-3 octadiène-2,4,6 ol-1, décrit par Weedon et Woods (97)



$\lambda_{max.}$: 258 mμ 268 et 280 mμ

ε : 45.000 54.000 43.500

De plus il a été caractérisé par un dinitro-3, 5 benzoate préparé selon Brewster et Ciotti (106).

Pour prouver la structure de ces composés, nous avons hydrogéné totalement le méthyl-4 nonatriène-3, 5, 7 ol-1 (LVIc): nous avons obtenu l'alcool saturé (LVII) dont les constantes physiques sont identiques à celles du méthyl-4 nonanol-1 décrit par Cason, Brewer et Pippen (70); nous en avons préparé un allophanate, F = 135-137°, qui a été comparé à un échantillon authentique préparé de la façon suivante :

(Cf. Tableau 7, page119)

LVIII LIX

a) X = Br
b) X = $OCOCH_3$
c) X = OH.

L'alcool tertiaire cyclopropanique (LVIII) est préparé par action du dérivé de Grignard du bromure d'amyle normal sur la méthyl cyclopropyl cétone avec 83 % de rendement.

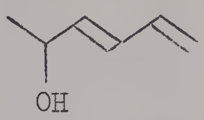
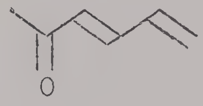
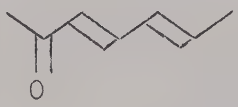
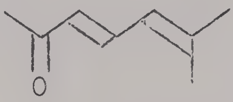
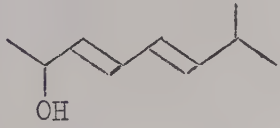
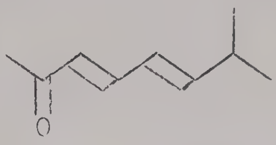
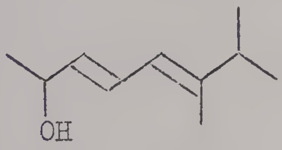
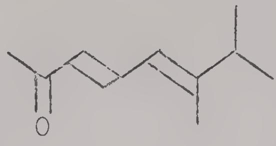
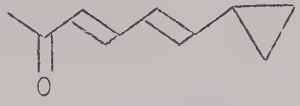
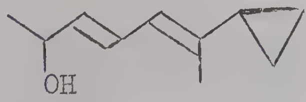
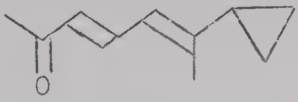
Cet alcool est caractérisé par son analyse et son spectre infra-rouge, de plus il est homogène à la C. P. P. V. Par action d'acide bromhydrique à 48 % sur (LVIII) on obtient 80 % de bromure (LIXa), puis 89, 5 % d'acétate éthylénique (LIXb) et enfin 85 % d'alcool (LIXc), homogène à la C. P. P. V. et caractérisé par son analyse et son spectre I. R.

L'hydrogénation de cet alcool (LIXc) en présence d'oxyde de platine conduit à 89 % de méthyl-4 nonanol-1 "authentique" (LVII) ; celui-ci est homogène à la C. P. P. V., il donne un allophanate, préparé selon Schinz (66), F : 136-137°, caractérisé par son analyse et dont le point de fusion du mélange avec l'allophanate obtenu par hydrogénation totale de l'alcool triénique (LVIc) ne donne pas de dépression.

Les spectres I.R. des composés cyclopropaniques possèdent, comme nous l'avons vu dans la première partie, les bandes caractéristiques du noyau cyclopropane à 3050 et 1020 cm^{-1}.

De plus toutes les méthylcétones étudiées possèdent les deux bandes caractéristiques à 8,1 et 8,65µ (1235 et 1155 cm^{-1}).

Les spectres U.V. des alcools et des cétones diéniques sont rassemblés dans le tableau suivant avec des composés de structures voisines.

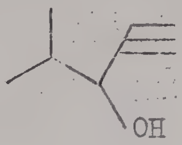
ALCOOLS (Réf.)	$\lambda_{max.}$ en mμ	ε	CETONES (Réf.)	λ_{max} en mμ	ε
 (111)	223	28200	 (113)	263	22000
(112)	227	23000	 (113,26)	271	22500
(28)	236	22300	 (28)	286	18000
 XXX	231	24100	 XXIX	276,5	24200
 LI	239	22725	 L	291,5	20500
XXXIX	240,5	25000	 XXXVIII	294	21750
 LV	245,5	23750	 LIV	306	23315

Le travail exposé dans cette seconde partie montre finalement que la transposition homoallylique vinylogue s'applique avec succès à des carbinols α, β, γ, δ -diéniques ε -cyclopropaniques pour donner des composés triéniques dont la structure est conforme aux prévisions.

De plus les deux exemples de transposition que nous venons d'étudier semblent être plus stéréosélectifs que dans les cas de vinylogie simple examinés au cours de la première partie. Toutefois, nous ne pouvons pas préciser la stéréochimie oléfinique des composés triéniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

METHYL-4 PENTYN-1 OL-3 (XXVII)



$C_6H_{10}O = 98$

Nous avons opéré dans les conditions décrites par Jones, Skattebôl et Whiting (84).

Dans une solution de 400 ml de tétrahydrofuranne anhydre, on fait barbotter pendant 5h environ un courant d'acétylène, passé préalablement à travers un piège de neige carbonique à -60° et séché sur acide sulfurique concentré. A la solution précédente on ajoute en 4h environ une solution de bromure d'éthyle-magnésium préparée à partir de 24g (1 mole) de magnésium sec, 110g (1 mole) de bromure d'éthyle et 700ml de tétrahydrofuranne anhydre.

Quand l'addition est terminée, on laisse 30mn le barbottage d'acétylène puis refroidit par de la glaçe et ajoute en 30mn 50,5g (0,7 mole) d'isobutyraldéhyde fraichement distillé dans 150 ml de tétrahydrofuranne anhydre.

On laisse ensuite une nuit à température ordinaire en arrètant le courant d'acétylène. On hydrolyse par une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, lave à l'eau saturée de chlorure de sodium et sèche sur carbonate de potassium sec. Après évaporation des solvants, on obtient 58,6g (86 %) de carbinol acétylénique secondaire (XXVII) distillé :

Eb_{760} : 131-132° n_D^{22} : 1,4350

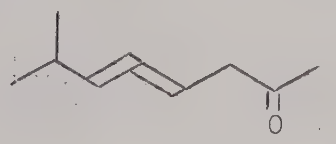
Krestinskii et Mariin indiquent pour (XXVII) (85) :

Eb_{760} : 131-132° n_D^{20} : 1,4357

Spectre I.R. :

bandes à 3310 et 2120 cm^{-1} attribuables à la triple liaison,
" 3600 et 1040 " " à la fonction alcool secondaire.

METHYL-7 OCTADIENE-4,5 ONE-2 (XXVIII)



$C_9H_{14}O$: 138

Nous avons opéré dans les conditions décrites par le brevet de la société Hoffman-La Roche (86, 87)

Un mélange de 15g (0,15 mole) de méthyl-4 pentyn-1 ol-3 (XXVII), 21g (0,24 mole) d'éthoxy-2 propène-1 (88) préparé à partir du diéthylcétal de l'acétone (89), 120ml d'éther de pétrole (Eb : 80-100°) et 8mg d'acide paratoluène sulfonique anhydre est porté à reflux pendant 15h sous atmosphère d'azote; on refroidit, lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et sèche sur sulfate de sodium sec. Après évaporation du solvant, le résidu est distillé avec une colonne à bande tournante E. Haage :

- une première fraction est composée de 4,8g de méthyl-4 pentyn-1 ol-3 (XXVII) récupéré,
- la seconde fraction comprend 8,3g (60 %) de méthyl-7 octadiène-4,5 one-2 (XXVIII)

Eb_{20} : 87° n_D^{20} : 1,4615

Spectre I.R. :

bandes à 1975 cm^{-1} attribuable au groupement allénique,
" 1724 " " au C=O non conjugué,
" 1580 " " aux doubles liaisons.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 240 mμ ε : 16.400

Analyse : $C_9H_{14}O$	Calc. % :	C 78,21	H 10,21	
	Tr. :	78,48	10,22	

Semi-carbazone : recristallisée du méthanol dilué par un peu d'eau F = 117-118°.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 243 mμ ε : 28.200

Analyse : $C_{10}H_{17}ON_3$	Calc. % :	C 61,51	H 8,78	N 21,52
	Tr. :	61,53	8,65	21,57

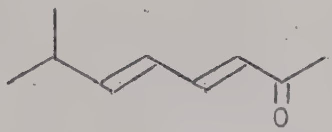
Dinitro-2,4 phényl hydrazone : recristallisée du mélange chloroforme-méthanol. F = 95,5-96°,5.

Spectre U.V. (chloroforme) :

$\lambda_{max.}$: 369 mμ ε : 19.500

Analyse : $C_{15}H_{18}O_4N_4$	Calc. % :	C 56,59	H 5,70	N 17,60
	Tr. :	56,68	5,47	17,31

METHYL-7 OCTADIENE-3,5 ONE-2 (XXIX)



$C_9H_{14}O$: 138

L'isomérisation de la cétone allénique précédente (XXVIII) a été faite selon le procédé général de R. Marbet et G. Saucy (86, 87).

7,9g (0,057 mole) de cétone (XXVIII), 80ml de méthanol anhydre et 8ml d'une solution méthanolique 3N de soude sont laissés 1h à température ordinaire. On neutralise ce mélange par 1,7ml d'acide acétique distillé et évapore le méthanol sous vide; le résidu est repris par de l'éther de pétrole léger et on essore l'acétate de sodium formé.

Après élimination du solvant et distillation on obtient 5,8g (73,5 %) de cétone diénique (XXIX), c'est un liquide jaune pâle,

$Eb_{0,4}$: 42° $n_D^{20,5}$: 1,5025

Spectre I.R. :

bande à 1665 cm^{-1} attribuable au C=O conjugué,
" 1630 et 1595 cm^{-1} attribuables aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 276,5 m µ ε : 24.200

Analyse : $C_9H_{14}O$			
	Calc. % :	C 78,21	H 10,21
	Tr. :	77,96	10,07

Semi-carbazone : recristallisée du méthanol. F = 182-184°.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 297 m µ ε : 39.000

Analyse : $C_{10}H_{17}ON_3$				
	Calc. % :	C 61,51	H 8,78	N 21,52
	Tr. :	61,55	8,61	21,61

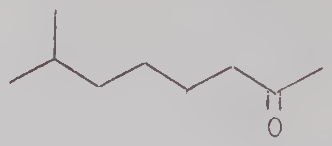
Dinitro-2,4 phényl hydrazone : recristallisée du mélange chloroforme-méthanol. F : 181-183°.

Spectre U.V. (chloroforme) :

$\lambda_{max.}$: 394 mµ ε : 31.000

Analyse : $C_{15}H_{18}O_4N_4$				
	Calc. % :	C 56,59	H 5,70	H 17,60
	Tr. :	56,34	5,48	17,58

METHYL-7 OCTANONE-2 (XXXII)



$C_9H_{18}O$ = 142

On l'obtient par hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine de la cétone diénique précédente (XXIX). A partir de 1,4g (0,01 mole) de méthyl-7 octadiène-3,5 one-2 on obtient 1,1g d'un liquide incolore :

Eb_{14} : 76° n_D^{22} : 1,4198

Semi-carbazone : F = 130,5-131°,5 (éthanol dilué).

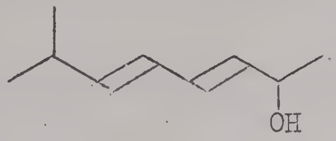
Heilbron, Jones et Weedon indiquent pour la cétone (XXXII) (90) :

Eb_{17} : 78° n_D^{15} : 1,4228

Semi-carbazone : F : 132-133°.

Un échantillon authentique de semi-carbazone de la méthyl-7 octanone-2 a été préparé à partir du produit d'hydrogénation catalytique de la méthyl-7 octène-6 one-2 (XXXI) préparée par R. Guégan (12): le mélange des dérivés ne dépresse pas au point de fusion.

METHYL-7 OCTADIENE-3,5 OL-2 (XXX)



$C_9H_{16}O = 140$

A une solution de 2,4g (0,0174 mole) de méthyl-7 octadiène-3,5 one-2 (XXIX), 4ml d'eau et 35 ml de méthanol, agitée magnétiquement, on ajoute en 1h environ 0,5g de borohydrure de potassium puis laisse 2h environ avec agitation à température ordinaire. On hydrolyse par une solution diluée d'acide sulfurique jusqu'à légère acidité, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium sec. Après distillation de l'éther on obtient 2,3g (95 %) d'alcool diénique distillé :

Eb_{20} : 102,5-103° n_D^{22} : 1,4785

Spectre I.R.

bandes à 3300 et 1065 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool secondaire,
1655 et 1610 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 231 mμ ε : 24.100

Analyse : $C_9H_{16}O$	Calc. % :	C 77,09	H 11,50
	Tr. :	76,92	11,41

CYCLOPROPANE CARBONITRILE (XXXIII)

$C_4H_5N = 67$

On opère selon le procédé décrit dans Organic Syntheses (92).

Dans un premier ballon on prépare une solution d'amidure de sodium à partir de 700ml d'ammoniac liquide, 0,35g de nitrate ferrique et 65g de sodium ; le contenu de ce ballon est transvasé, en poussant par de l'air comprimé, par petites portions dans un ballon contenant 1100ml d'ammoniac liquide et 310,5g (3 moles) de γ-chlorobutyronitrile (93). Après une agitation pendant 2h, on ajoute 700ml d'éther anhydre, essore le résidu, puis après distillation de l'éther, on obtient 164,6g (82 %) du nitrile cyclopropanique (XXXIII) distillé :

Eb_{75-80} : 68-70° $n_D^{25,5}$: 1,4192

La littérature indique (92) :

Eb_{80} : 69-70° 52 %.

Spectre I.R. :

bandes à 3100 et 1040 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" à 2265 cm^{-1} " à la fonction nitrile.

CYCLOPROPANE CARBOXALDEHYDE (XXXIV)

$C_4H_6O = 70$

La réduction du cyclopropane carbonitrile (XXXIII) se fait selon le procédé décrit par Smith et Rogier (94).

A une solution de 10g (0,15 mole) du nitrile (XXXIII) dans 45ml d'éther anhydre refroidie dans un bain acétone-neige carbonique à - 60°, on ajoute en 30mn environ une solution de 1,6g (0,04 mole) d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 50ml d'éther anhydre. On retire le bain froid et termine par un chauffage à reflux de l'éther pendant 30mn. On hydrolyse à l'aide de 100ml d'une solution à 10 % d'acide sulfurique jusqu'à ce que le mélange soit légèrement acide; on décante, extrait à l'éther, lave à l'eau saturée de chlorure de sodium et sèche sur sulfate de sodium sec. Après élimination de l'éther au bain-marie, on recueille par distillation 5,3g (50 %) d'aldéhyde (XXXIV) :

Eb_{765} : 95-100° n_D^{24} : 1,4255

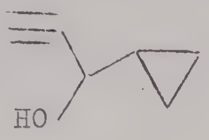
Smith et Rogier indiquent (94) :

Eb_{760} : 97-101° 48 %.

Spectre I.R.

bandes à 3050 et 1032 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 1710 cm^{-1} " à la fonction aldéhyde.

CYCLOPROPYL-3 PROPYN-1 OL-3 (XXXV)



$C_6H_8O = 96$

Ce carbinol est obtenu selon le procédé général de Jones, Skatteböl et Whiting (94).

A une solution de 120ml de tétrahydrofuranne distillé dans laquelle on a fait un barbottage d'acétylène pendant 5h environ, on additionne en 2h30 environ une solution de bromure d'éthyle-magnésium préparée à partir de 7,2g (0,3 mole) de magnésium sec, 33g de bromure d'éthyle et 210ml de tétrahydrofuranne anhydre.

On refroidit alors par un bain de glace et ajoute en 45mn, 14,4g (0,2 mole) de cyclopropane carboxaldéhyde (XXXIV) dans 50ml de tétrahydrofuranne distillé; on laisse encore le courant d'acétylène pendant 30mn puis abandonne une nuit à température ordinaire. On hydrolyse par une solution saturée glacée de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium sec. Après évaporation du solvant et distillation, on obtient 15,9g (83 %) d'alcool acétylénique (XXXV) :

Eb_{17} : 62-63° $n_D^{19,5}$: 1,4668

Spectre I.R. :

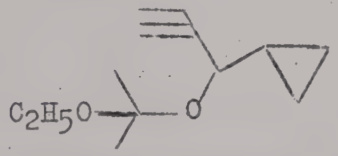
bandes à 3070 et 1030 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 3320 et 2120 " " à la triple liaison,
" 3450 et 1130 " " à la fonction alcool secondaire.

Analyse : C_6H_8O			
Calc. % :	C 74,97	H 8,39
Tr. :	75,02	8,27

α-naphtyl uréthane : recristallisée du méthanol dilué par un peu d'eau. F = 117,5-118°,5.

Analyse : $C_{17}H_{15}O_2N$			
Calc. % :	C 76,96	H 5,70	N 5,28
Tr. :	76,74	5,41	5,28

CETAL MIXTE OBTENU PAR ADDITION DU CYCLOPROPYL-3 PROPYN-1 OL-3 (XXXV) SUR L'ETHOXY-2 PROPENE-1 (XXXVI)



$C_{11}H_{18}O_2$ = 182

25g (0,25 mole) de cyclopropyl-3 propyn-1 ol-3 (XXXV), 40g (0,46 mole) d'éthoxy-2 propène-1, 200 ml d'éther de pétrole (Eb : 30-100°) et 20mg d'acide paratoluène sulfonique anhydre sont chauffés 20h à reflux sous atmosphère d'azote. On refroidit, lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et sèche sur sulfate de sodium sec.

Après évaporation des solvants le résidu est distillé avec une colonne à bande tournante E. Haage et l'on obtient 2 fractions principales :

-1) Eb_{13} : 83-83°,5 13g n_D^{21} : 1,4450

qui est le produit d'addition de l'éther éthyl isopropénylique sur l'alcool de départ,

Spectre I.R. :

bandes à	3050 et 1023 cm^{-1}	attribuables	au cyclopropane,
"	3280 et 2120 "	"	à la triple liaison,
"	1070 et 1160 "	"	au cétal mixte.

Analyse : $C_{11}H_{18}O_2$	Calcl. % :	C 72,49	H 9,96
	Tr. :	72,30	9,77

-2) Eb_{15} : 97,5-102° 5,6g

qui est, après examen du spectre I.R., un mélange de cyclopropyl-6 hexadiène-4,5 one-2 (XXXVII) et de cyclopropyl-6 hexadiène-3,5 one-2 (XXXVIII).

5g (0,024 mole) de la fraction 1) (XXXVI), 50 ml d'éther de pétrole (Eb : 80-100°) et 5mg d'acide paratoluène sulfonique sont chauffés pendant 3h à reflux en distillant au fur et à mesure une fraction volatile entre 50 et 80°.

Après lavage au bicarbonate de sodium et séchage sur sulfate de sodium, on obtient 1,6g (44 %) du mélange dont le spectre I.R. est identique à celui de la fraction 2) (XXXVII et XXXVIII).

Eb_{17} : 101-103°

CYCLOPROPYL-6 HEXADIENE-3,5 ONE-2 (XXXVIII)

$C_9H_{12}O$ = 136

Première méthode : Isomérisation du mélange précédent (XXXVII et XXXVIII).

6g (0,044 mole) du mélange précédent sont abandonnés 1h à température ordinaire avec 50ml de méthanol anhydre et 5ml d'une solution méthanolique 3N de soude. On neutralise avec 2ml d'acide acétique, évapore le méthanol sous vide, reprend le résidu avec de l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°), évapore ce solvant et on obtient ainsi4,4g (73,5 %) d'un liquide jaune pâle :

$Eb_{0,3-0,4}$: 60-62° n_D^{21} : 1,5642

Spectre I.R. :

bandes à 3058 et 1022 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 1665 cm^{-1} " à la fonction cétone conjuguée,
" 1626 et 1585 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 294 mμ ε : 21.750

Analyse : $C_9H_{12}O$	Calc. % :	C 79,37	H 8,88	
	Tr. :	79,18	8,65	

Semi-carbazone : recristallisée du méthanol. F = 188-190°

Spectre U.V. (alcool) :

$$\lambda_{max.} : 300 \text{ m}\mu \qquad \varepsilon : 44.650$$

Analyse : $C_{10}H_{15}ON_3$	Calc. % :	C 62,15	H 7,82	N 21,75
	Tr. :	62,04	7,78	21,69

Dinitro-2,4 phényl hydrazone : recristallisée du mélange chloroforme méthanol. F = 203-203°,5.

Spectre U.V. (chloroforme) :

$$\lambda_{max.} : 399 \text{ m}\mu \qquad \varepsilon : 35.000$$

Analyse : $C_{15}H_{16}O_4N_4$	Calc. % :	C 56,96	H 5,10	N 17,71
	Tr. :	56,47	5,37	17,52

Deuxième méthode : Obtention directe à partir du cyclopropyl-3 propyn-1 ol-3 (XXXV).

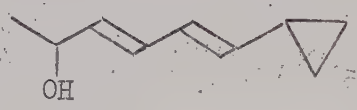
On chauffe 20h à reflux sous atmosphère d'azote un mélange de 10,2g (0,106 mole) de cyclopropyl-3 propyn-1 ol-3 (XXXV), 16g d'éthoxy-2 propène-1, 100ml de ligroïne (Eb : 80-100°) et 10 mg d'acide paratoluène sulfonique anhydre. On refroidit, neutralise par du carbonate de potassium anhydre et élimine le solvant.

Le résidu huileux est laissé 1h à température ordinaire avec 100ml de méthanol distillé et 10ml d'une solution méthanolique 3N de soude. On neutralise par de l'acide acétique, évapore le méthanol, reprend à l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°). Après distillation du solvant, on récupère par distillation 1,4g d'alcool acétylénique de départ (XXXV) puis 8,8g (70 %) de cyclopropyl-6 hexadiène-3,5 one-2 (XXXVIII).

$$Eb_{0,5} : 69\text{-}71° \qquad n_D^{22} : 1,5638$$

Les dérivés, semi-carbazone et dinitro-2,4 phényl hydrazone, et les spectres I.R. et U.V. sont identiques à ceux obtenus par la première méthode.

CYCLOPROPYL-6 HEXADIENE-3,5 OL-2 (XXXIX)



$C_9H_{14}O = 138$

On agite magnétiquement un mélange de 4g de cyclopropyl-6 hexadiène-3,5 one-2 (XXXVIII), 8ml d'eau et 70 ml de méthanol. On y ajoute peu à peu 1g de borohydrure de potassium puis laisse agiter pendant 2 h. Après hydrolyse à l'eau, extraction à l'éther, lavages avec une solution saturée de chlorure de sodium, on sèche sur carbonate de potassium sec. Après distillation de l'éther, on obtient 3,8g (94 %) d'alcool diènique (XXXIX) distillé :

$Eb_{0,9}$: 74-75°　　　n_D^{22} : 1,5221

Produit homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 238°

Pression Hydrogène : 980g

Injection : 10 µl

Spectre I.R. :

bandes à 3050 et 1020 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 3230 et 1130 " " à la fonction alcool secondaire,
" 1645 et 1610 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$; 240,5 mμ   ε : 25.000

Analyse : $C_9H_{14}O$ Calc. % :	C 78,21	H 10,21
Tr. % :	78,02	9,98

CYCLOPROPYL-6 HEXANOL-2 (XL)

$C_9H_{18}O$ = 142

2,3 (0,0167 mole) de cyclopropyl-6 hexadiène-3,5 ol-2 (XXXIX) sont hydrogénés catalytiquement dans le méthanol en présence d'oxyde de platine. Après évaporation sous vide du solvant, on obtient 2g (85 %) de l'alcool saturé correspondant (XL) distillé :

Eb_{17} : 100-101° n_D^{23} : 1,4356

Spectre I.R.

bandes à 3050 et 1015 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 3335 et 1110 " " à la fonction alcool.

Analyse $C_9H_{18}O$ Calc. % :	C 75,99	H 12,76
Tr. :	76,23	12,90

CYCLOPROPYL-6 HEXANONE-2 (XLI)

$C_9H_{16}O$ = 140

Une solution de 1,5g (O,O105 mole) de cyclopropyl-6 hexanol-2 (XL) dans 15ml de pyridine distillée est ajoutée à une solution de 3g d'anhydride chromique dans 30ml de pyridine distillée. On laisse 20h à température ordinaire, reprend à l'éther, filtre sur "célite" pour éliminer les sels de chrome, lave avec une solution diluée d'acide chlorhydrique puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium sec. Après distillation de l'éther, on obtient 1,4g de cétone saturée correspondante (XLI) distillée :

Eb_{20} : 91-92° n_D^{23} : 1,4310

Spectre I.R.

bandes à 3050 et 1015 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 1710 cm^{-1} " " C=O cétonique.

Analyse : $C_9H_{16}O$ Calc. % : C 77,09 H 11,50
Tr. : 76,93 11,58

Semi-carbazone : recristallisée de l'alcool éthylique.
F = 113-115°.

Analyse : $C_{10}H_{19}ON_3$ Calc. % : C 60,88 H 9,71 N 21,30
Tr. : 61,12 9,56 21,57

Dinitro-2,4 phényl hydrazone : recristallisée du méthanol pur.
F = 47-49°.

Analyse : $C_{15}H_{20}O_4N_4$ Calc. % : C 56,24 H 6,29 N 17,49
Tr. : 56,01 6,26 17,34

DICYCLOPROPYL CETONE (XLII)

$C_7H_{10}O$ = 110

On opère dans les conditions décrites par Hart et Curtis (52).

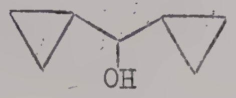
A partir de 172g (2 moles) de γ-butyrolactone, on obtient 43g (40 %) de dicyclopropyl cétone.

Eb_{15} : 59-61° n_D^{24} : 1,4652

Hart et Curtis indiquent pour (XLII) :

Eb_{20} : 69° n_D^{25} : 1,4654

DICYCLOPROPYL CARBINOL (XLIII)



$C_7H_{12}O = 112$

A une solution de 1,2g d'hydrure de lithium et d'aluminium dans 50ml d'éther anhydre, on ajoute 11g (0,1 mole) de dicyclopropyl cétone (XLII) dans 30ml d'éther anhydre. Après un reflux de 2h, on hydrolyse par le minimum d'eau, décante, sèche sur carbonate de potassium, élimine l'éther au bain-marie, et distille 9,6g (36 %) de carbinol (XLIII) :

Eb_{18} : 70-72° n_D^{23} : 1,4635

la littérature indique (52) :

Eb_3 : 43° n_D^{25} : 1,4620

BROMO-1 CYCLOPROPYL-4 BUTENE-3 (XLIV)

$C_7H_{11}Br = 175$

Ce produit a déjà été brièvement décrit par M. Hanack et H. Eggensperger (95).

5,6g (0,05 mole) de dicyclopropyl carbinol (XLIII) sont agités 15mn à 0° avec un vibromischer en présence de 20ml d'acide bromhydrique aqueux à 48 %. Après décantation, on extrait à l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°), lave avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium sec. Après distillation du solvant, on obtient 7g (30,5 %) de bromure éthylénique cyclopropanique (XLIV) distillé :

Eb_{13} : 76-77° n_D^{24} : 1,5022

Spectre I.R.

bandes à 3050 et 1018 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 1665 cm^{-1} " à la double liaison.

Spectre U.V. (alcool) :

λ max. : 206,5 mμ ε : 9.200

CYCLOPROPYL-6 HEXENE-5 ONE-2 (XLV)

$C_9H_{14}O = 138$

On s'est inspiré des travaux de Sarycheva et collaborateurs (96) et R. Guégan (12).

On prépare le dérivé de Grignard du bromo-1 cyclopropyl-4 butène-3 (XLIV) à partir de 7g (0,04 mole) de ce bromure, 0,97g de magnésium sec et 50ml d'éther anhydre. Après un reflux de 3h pour parfaire l'attaque du magnésium, on refroidit cette solution par un bain à -70° d'acétone-neige carbonique et ajoute en 30mn, 8,2g (0,08 mole) d'anhydride acétique distillé dans 20ml d'éther anhydre. On laisse remonter le bain à température ordinaire en 2h30 environ puis abandonne pendant une nuit. On hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, lave au bicarbonate et à l'eau et sèche sur sulfate de sodium sec. La distillation du résidu, après évaporation de l'éther, conduit à 3,2g (58 %) de cétone éthylénique (XLV).

Eb_{15} : 92-95° n_D^{19} : 1,4621

Spectre I.R.

bandes à 3065 et 1033 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 1725 cm^{-1} " " C=O cétonique,
" 1665 " " " à la double liaison.

Spectre U.V. (alcool) :

λ max. : 206,5 mμ ε : 6.700

Dinitro-2,4 phényl hydrazone : recristallisée du méthanol.
F = 83-84°.

Analyse : $C_{15}H_{18}O_4N_4$ Calc. % :	C 56,59	H 5,70	N 17,60
Tr. :	56,78	5,64	17,77

CYCLOPROPYL-6 HEXANONE-2 "AUTHENTIQUE" (XLI)

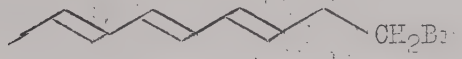
$C_9H_{16}O = 140$

Par hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine de la cétone éthylénique précédente (XLV), on obtient la cyclopropyl-6 hexanone-2 identique à celle obtenue précédemment par oxydation du cyclopropyl-6 hexanol-2 (XL).

Semi-carbazone : F = 113-115° (éthanol)
Le point de fusion du mélange des deux semi-carbazones ne donne pas de dépression.

Dinitro-2,4 phényl hydrazone : F = 43-45° (méthanol).
Le point de fusion du mélange des deux dinitro-2,4 phényl hydrazones ne dépresse pas.

BROMO-1 NONATRIENNE-3, 5, 7 (XLVIa)



$C_9H_{13}Br = 201$

On agite 15mn au vibromischer sous atmosphère d'azote et en refroidissant par un bain de glace, un mélange de 5,5g (0,04 mole) de cyclopropyl-6 hexadiène-3,5 ol-2 (XXXIX) et 20ml d'acide bromhydrique à 48 %. On décante, extrait à l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°), lave au bicarbonate de sodium et à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium, on obtient 5,5g (70 %) de bromononatriène (XLVIa) distillé :

$Eb_{0,4}$: 74-77° n_D^{25} : 1,5773

Après distillation le produit ainsi purifié cristallise, F = 38-40°.

Spectre I.R.

bandes à 1630 et 1590 cm^{-1} attribuables aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 258 mμ   ε : 34.950
$\lambda_{max.}$: 267 "   ε : 46.600
$\lambda_{max.}$: 277 "   ε : 38.600

ACETOXY-1 NONATRIENE-3,5,7 (XLVIb)

$C_{11}H_{16}O_2$ = 180

5,4 (0,027 mole) du bromure précédent (XLVIa) sont chauffés à reflux pendant 15h sous atmosphère d'azote avec un mélange de 8g (0,08 mole) d'acétate de potassium anhydre dans 25ml d'acide acétique distillé. Après refroidissement, on jette dans l'eau, extrait plusieurs fois à l'éther, lave avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium.

Après évaporation de l'éther au bain-marie, la distillation du résidu conduit à 2,7g (54 %) de l'acétate triénique (XLVIb):

$Eb_{0,5}$: 80-81° $n_D^{25,5}$: 1,5250

Ce produit est homogène par passage en chromatographie de partage en phase vapeur.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 238°

Pression Hydrogène : 980g

Injection : 10 µl

Spectre I.R.

bandes à 1738 et 1235 cm^{-1} attribuables à la fonction acétate,
" 1630 et 1590 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$	: 256 mµ	ε : 35.000
"	: 265,5 mµ	ε : 46.950
"	: 276 mµ	ε : 37.600

NONATRIENE-3,5,7 OL-1 (XLVIc)

$C_9H_{14}O = 138$

2,3g (0,0125 mole) d'acétate triénique précédent (XLVIb) sont chauffés à reflux 1h sous atmosphère d'azote en présence de 15 ml de méthanol anhydre et 3g de potasse; le mélange est refroidi ; on évapore le méthanol sous vide, jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche la phase éthérée sur carbonate de potassium sec.

Après évaporation du solvant on obtient 1,15g (69 %) d'un produit qui, recristallisé de l'éther de pétrole léger, fond à 66-67°.

Il est homogène à la C.P.P.V.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 238°

Pression hydrogène 980g

Spectre I.R.

bandes à 3280 et 1050 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool,
" 1635 et 1590 " " aux doubles liaisons conjuguées

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$	: 256 mμ	ε : 41.180
"	: 265 "	ε : 53.360
"	: 276,5 "	ε : 42.340

Analyse : $C_9H_{14}O$	Calc. % :	C 78,21	H 10,21
	Tr. :	78,13	9,99

NONANOL-1 (XLVII).

$C_9H_{20}O$ = 144

0,3g (0,00217 mole) d'alcool triénique précédent (XLVIc) est hydrogénécatalytiquement dans 20ml d'acétate d'éthyle et en présence d'oxyde de platine. Après absorption de la quantité calculée d'hydrogène, on filtre le catalyseur et élimine le solvant puis après distillation on obtient 0,2g de nonanol-1 (XLVII)

Eb_1 : 78-80°

Produit homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur. Le spectre I.R. est identique à celui d'un échantillon authentique d'alcool nonylique.

Le mélange des 2 échantillons, passé en C.P.P.V., montre un seul produit homogène.

Colonne de 4m50 en succinate de P.E.G.

Température : 210°

Pression d'hydrogène : 460g

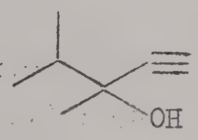
Injection : 2 μl

α -naphtyluréthane : recristallisée de l'éther de pétrole (Eb :60-80°)
F = 63-64°. (107) indique : F = 65-65°5.

Dinitro-3,5 benzoate : recristallisé de l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°) F : 50-51°. (108) indique : F = 52°.

Les points de fusion des mélanges de ces dérivés avec les dérivés cristallisés authentiques de l'alcool nonylique normal ne donnent pas de dépression.

DIMETHYL-3,4 PENTYN-1 OL-3 (XLVIII)



$C_7H_{12}O = 112$

On opère selon la méthode décrite par Vaughn, Vogt et Nieuwland (99).

Dans un ballon tricol de 4l muni d'un agitateur mécanique et refroidi par un bain de carboglace à -70°, on verse 1,8 l d'ammoniac liquide et 1g de nitrate ferrique. On additionne lentement 48g (2at./g) de sodium en attendant après chaque addition que le milieu vire du bleu au noir. On laisse au repos 30mn environ puis envoie un fort courant d'acétylène de manière à ce que la solution passe au gris puis redevienne noire.

On additionne lentement ensuite 172g (2 moles) de méthyl isopropyl cétone dans 200ml d'éther anhydre. On laisse l'acétylène encore pendant 30mn et abandonne une nuit à -60°.

On évapore l'ammoniac, hydrolyse le résidu par une solution de 30g d'acide tartrique dans 200ml d'eau, décante, extrait à l'éther, lave à l'acide tartrique dilué et à l'eau puis sèche sur carbonate de potassium.

Après une tète de distillation contenant 18g de cétone de départ, on obtient 161,5g (81 %) d'alcool acétylénique (XLVIII):

Eb_{750} : 131-133° $n_D^{22,5}$: 1,4355

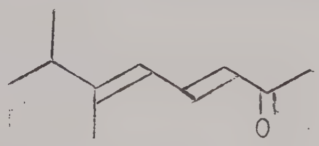
Naves et Ardizio indiquent (98) :

Eb_{735} : 133° n_D^{20} : 1,4371

Spectre I.R.

bandes à 3280 et 2100 cm^{-1} attribuables à la triple liaison,
"   3400 et 1145 "   "   " fonction alcool.

DIMETHYL-6,7 OCTADIENE-3,5 ONE-2 (L)



$C_{10}H_{16}O$ = 152

Première méthode : Nous avons opéré dans les conditions décrites dans le brevet de la société Hoffmann-La Roche (36, 87).

Un mélange de 5,6g (0,05 mole) de diméthyl-3,4 pentyn-1 ol-3 (XLVIII), 7g (0,08 mole) d'éthoxy-2 propène-1 dans 40ml de ligroïne (Eb : 80-100°) et 3mg d'acide paratoluène sulfonique anhydre, est chauffé à reflux pendant 16h sous atmosphère d'azote. Après refroidissement de la solution, on neutralise par du carbonate de potassium anhydre, filtre et évapore les solvants sous vide.

Le résidu ainsi obtenu est laissé pendant 1h à température ordinaire en présence de 20 ml de méthanol anhydre et 2ml d'une solution méthanolique 3N de soude.

Ensuite on neutralise par quelques gouttes d'acide acétique, évapore le méthanol sous vide puis reprend le résidu à l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°). Après distillation on obtient 1,1g (16 %) de diméthyl-6,7 octadiène-3,5 one-2 (L).

$Eb_{0,4}$: 53-55° $n_D^{23,5}$: 1,5115

Spectre I.R.

bandes à 1665 cm^{-1} attribuable à la fonction cétone,
"   1623 et 1585 cm^{-1} " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 291,5 mμ ε : 20.500

Semi-carbazone : recristallisée du méthanol dilué. F = 160-162°
Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 297,5 mμ ε : 44.765

Dinitro-2,4 phényl hydrazone : recristallisée du mélange chloroforme-méthanol. F = 195-196°.
Spectre U.V. (chloroforme) :

$\lambda_{max.}$: 397 m μ ε : 32.000

Analyse : $C_{16}H_{20}O_4N_4$	Calc. % :	C 57,82	H 6,07	N 16,86
	Tr. :	57,72	5,92	16,71

Deuxième méthode : Par pyrolyse de l'acétoacétate de diméthyl-3,4 pentyl-1 ol-3 (XLIX) (100)

Nous nous sommes inspirés du procédé de W. Kimel et collaborateurs (101).

A une solution de 22,5g (0,2 mole) de diméthyl-3,4 pentyn-1 ol-3 (XLVIII) dans 40 ml dhexane distillé et 2ml de pyridine anhydre, avec agitation, on ajoute en maintenant la température du milieu à 25-30°, 18,6g (0,22 mole) de dicétène fraichement distillé puis on laisse une nuit avec agitation à température ambiante. On jette dans de l'eau légèrement acidifiée par de l'acide sulfurique 2N, extrait à l'éther, lave au bicarbonate de sodium et à l'eau, sèche sur sulfate de sodium. Après distillation on obtient 36g (92 %) de l'acéto-acétate (XLIX) :

$Eb_{0,4-0,5}$: 75-77° n_D^{23} : 1,4500

La littérature indique (100) :

Eb_1 : 77-78° 87 % n_D^{20} : 1,4511

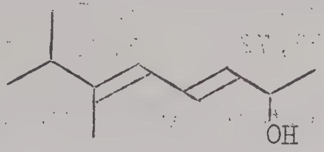
Semi-carbazone : F = 161°

9,8g (0,05 mole) de l'acétoacétate précédent (XLIX) sont chauffés à 180° pendant 1h15 ; on constate un assez fort dégagement de gaz carbonique. Le résidu est immédiatement distillé et on obtient 3g (40 %) d'un liquide jaune clair d'odeur agréable :

$Eb_{0,3}$: 55-56° n_D^{21} : 1,5151

Les spectres I.R. et U.V. ainsi que les dérivés, semi-carbazone et dinitro-2,4 phényl hydrazone, sont identiques à ceux obtenus suivant la première méthode.

DIMETHYL-6,7 OCTADIENE-3,5 OL-2 (LI)



$C_{10}H_{18}O$: 154

On ajoute lentement 1g de borohydrure de potassium à une solution de 4,2g (0,0275 mole) de diméthyl-6,7 octadiène-3,5 one-2 (L), 8ml d'eau et 70ml de méthanol. On laisse 2h à température ordinaire avec agitation puis hydrolyse par une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium. On obtient 2,5g(60 %) de l'alcool diénique (LI) qui possède une odeur agréable.

$Eb_{0,4}$: 61-62° $n_D^{22,5}$: 1,4920

Spectre I.R.

bandes à 3450 et 1135 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool secondaire.

" 1630 et 1590 " " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 239 mμ ε : 22,725

Analyse : $C_{10}H_{18}O$ Calc. % : C 77,86 H 11,76
Tr. : 77,51 11,75

CYCLOPROPYL-3 BUTYN-1 OL-3 (LII)

$C_7H_{10}O$ = 110

Nous avons reproduit le procédé opératoire décrit par Ch. Descoins (102).

Dans un ballon 3 cols d'une contenance de 4 litres, refroidi à -60°, on met 1,8 l d'ammoniac liquide et 1g de nitrate ferrique; on ajoute lentement 48g de sodium en attendant après chaque addition de sodium que le milieu passe du bleu au noir. Après addition de la totalité du sodium, on envoie un rapide courant d'acétylène, passant à travers un piège à carboglace et séché dans l'acide sulfurique concentré, mélangé d'azote. Le mélange vire au gris puis redevient noir. On additionne alors en 1h30, 168g (2 moles) de méthyl cyclopropyl cétone dans 200ml d'éther anhydre; on laisse encore le débit d'acétylène pendans 30mn puis laisse une nuit à -60°. Après évaporation de l'ammoniac le résidu est hydrolysé par une solution de 80g d'acide tartrique dans 200ml d'eau. On décante, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium sec. Après évaporation de l'éther au bain marie, la distillation fournit 190g (86,5 %) d'alcool acétylénique (LII).

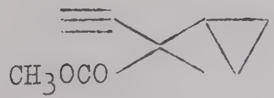
Eb_{20} : 57-58° n_D^{27} : 1,4545

La littérature donne (109, 110) :

Eb_{10} : 54-55° n_D^{25} : 1,4553

ACETOXY-3 CYCLOPROPYL-3 BUTYNE-1 (LIII)

$C_9H_{12}O_2$ = 152



Nous nous sommes inspirés du procédé opératoire décrit par H.D. Hartzler (105).

A une suspension de 5,4g d'hydrure de sodium à 53 % dans une huile minérale dans 200 ml de benzène anhydre, on ajoute avec agitation à température ordinaire en 45mn 13,2g (0,12 mole) de cyclopropyl-3 butyn-1 ol-3 (LII). On laisse ensuite 2h à température ordinaire puis à ce mélange, refroidi par un bain de glace, on ajoute 12,4g (0,12 mole) d'anhydride acétique distillé; on laisse 2h à température ordinaire, jette dans l'eau, décante, extrait la couche aqueuse à l'éther et sèche sur sulfate de sodium sec. La distillation donne 13,7g (76 %) d'acétate (LIII).

Eb_{18} : 76° n_D^{23} : 1,4473

Spectre I.R.

bandes à 3058 et 1017 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 3280 et 2130 " " à la triple liaison,
" 1750 et 1240 " " à la fonction acétate.

Analyse : $C_9H_{12}O_2$ Calc. % : C 71,02 H 7,95
Tr. : 70,67 7,98

CYCLOPROPYL-6 HEPTADIENE-3,5 ONE-2 (LIV)

$C_{10}H_{14}O$: 150

Première méthode : A partir du cyclopropyl-3 butyn-1 ol-3 (LII) selon le procédé de H. Linarès (103).

On laisse en présence pendant une nuit à température ambiante 5g (0,0455 mole) d'alcool acétylenique (LII), 7,3g d'éthoxy-2 propène-1, 10ml de benzène anhydre et 7 gouttes d'une solution saturée d'acide chlorhydrique dans l'éther anhydre.

On chauffe ensuite 5h au bain-marie, neutralise par du carbonate de potassium sec, filtre et après distillation des produits volatils, on chauffe 30mn le résidu à 180-185°.

Par distillation sous vide on n'obtient que quelques gouttes d'un liquide jaune clair qui donne une semi-carbazone et une dinitro-2,4 phényl hydrazone dont les spectres U.V. sont caractéristiques d'un système diénique conjugué à une fonction cétone.
Plusieurs essais dans des conditions analogues n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Semi-carbazone : recristallisée du mélange méthanol-eau.
F = 185-186°.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 307 mμ ε : 44.800

Analyse : $C_{11}H_{17}ON_3$				
	Calc. % :	C 63,74	H 8,27	N 20,27
	Tr. :	63,72	8,19	20,44

Dinitro-2,4 phényl hydrazone : recristallisée du mélange chloroforme méthanol. F = 209,5-210°.

Spectre U.V. (chloroforme) :

$\lambda_{max.}$: 394 mμ ε : 35.320

Analyse : $C_{16}H_{18}O_4N_4$				
	Calc. % :	C 58,17	H 5,49	N 16,96
	Tr. :	58,02	5,29	17,20

Deuxième méthode : A partir de l'acétoxy-3 cyclopropyl-3 butyne-1 (LIII) selon la méthode de Saucy, Marbet, Lindlar et Isler (104).

On chauffe 3h à 90-95° sous atmosphère d'azote un mélange de 20g (0,0132 mole) d'acétate acétylénique cyclopropanique (LIII), 40 ml d'acide acétique distillé et 0,4g de carbonate d'argent; après refroidissement, on jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave au bicarbonate de sodium et à l'eau, sèche sur sulfate de sodium.

Après évaporation des solvants, on obtient 10,2g de résidu qui est dissout dans 100ml d'acétone; on chauffe cette

solution 3h à 40° en présence de 3,5g de soude dans 100ml d'eau ; on refroidit, neutralise par de l'acide acétique, extrait à l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°), lave à l'eau et sèche sur sulfate de sodium sec.

Par distillation on obtient d'abord 6g d'un liquide incolore qui se révèle être, après examen du spectre infra-rouge, un mélange d'acétoxy-3 cyclopropyl-3 butyne-1 (LIII) et de cyclopropyl-3 butyn-1 ol-3 (LII). On recueille ensuite une deuxième fraction de 2,5g (13 %) d'un liquide jaune clair d'odeur agréable.

$Eb_{0,4}$: 80-81° $n_D^{21,5}$: 1,5749

Plusieurs essais n'ont pas permis d'améliorer le rendement.

Spectre I.R.

bandes à 3050 et 1018 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 1615 et 1585 " " aux doubles liaisons conjuguées.
" 1668 cm^{-1} " à la fonction cétone.

Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 306 mμ ε : 23.315

Analyse : $C_{10}H_{14}O$ Calc. % : C 79,95 H 9,39
Tr. 79,83 9,19

Le semi-carbazone et la dinitro-2,4 phényl hydrazone sont identiques à celles obtenues suivant la première méthode.

CYCLOPROPYL-6 HEPTADIENE-3,5 OL-2 (LV)

$C_{10}H_{16}O = 152$

A un mélange de 2g (0,0133 mole) de cétone diénique cyclopropanique précédente (LIV), 4ml d'eau et 35ml de méthanol, on ajoute lentement 0,5g de borohydrure de potassium.

Après repos pendant 2h à température ambiante, on hydrolyse par de l'eau, extrait à l'éther, lave avec une solution saturée de chlorure de sodium et sèche sur carbonate de potassium. Après distillation on obtient 1,8g (90 %) de l'alcool diénique attendu (LV).

$Eb_{0,3}$: 70-70,°5 $n_D^{18,5}$: 1,5268

C'est un liquide incolore d'odeur agréable qui cristallise après quelques jours au réfrigérateur, F = 33-35°.

Il est homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 220°

Pression hydrogène : 640g.

Injection : 7 µl

Spectre I.R.

bandes à 3050 et 1020 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 3330 et 1140 " " à la fonction alcool,
" 1645 et 1615 " " aux doubles liaisons conjuguées.

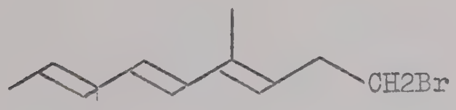
Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$: 245,5 mµ ε : 23.750

Analyse : $C_{10}H_{16}O$ Calc. % : C 78,89 H 10,59
Tr. : 78,63 10,64

BROMO-1 METHYL-4 NONATRIENE-3,5,7 (LVIa)

$C_{10}H_{15}Br$ = 215



On agite 15mn au vibromischer sous atmosphère d'azote en refroidissant par un bain de glace un mélange de 11g (0,0725 mole) de cyclopropyl-6 heptadiène-3,5 ol-2 (LV) et 40 ml d'acide bromhydrique à 48 %. On décante, extrait à l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°), lave au bicarbonate de sodium puis à l'eau ; après séchage sur sulfate de sodium et distillation du solvant, on obtient après rectification du résidu 11,9g (76,5 %) de bromure triénique attendu (LVIa).

$Eb_{0,4-0,5}$: 80-85° n_D^{22} : 1,5730

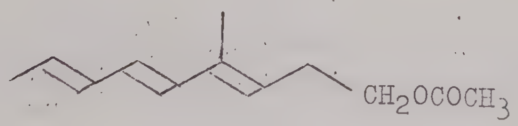
Spectre I.R.

bandes à 1635, 1613 et 1590 cm^{-1} attribuables aux doubles liaisons conjuguées.

Spectres U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$	: 259,5 mμ	ε : 28.435
"	: 269,5 "	ε : 36.400
"	: 278,5 "	ε : 31.560

ACETOXY-1 METHYL-3 NONATRIENE-3,5,7 (LVIb)



$C_{12}H_{18}O_2$ = 194

11,9g (0,055 mole) du bromure triénique précédent (LVIa) sont chauffés à reflux pendant 12h sous atmosphère d'azote avec un solution de 15g (0,16 mole) d'acétate de potassium anhydre dans 50ml d'acide acétique distillé ; après refroidissement, on jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau et sèche sur sulfate de sodium et après distillation on obtient 3g (28 %) d'acétate triénique (LVIb).

$Eb_{0,5}$: 85-88° n_D^{26} : 1,5178

Ce produit est homogène à la chromatographiqe de partage en phase vapeur.

Colonne 4m50 succinate de P. E. G.

Température : 218°

Pression hydrogène : 460g.

Injection : 6 μl

Spectre I. R.

bandes à 1738 et 1235 cm^{-1} attribuables à la fonction acétate,
" 1639, 1615 et 1590 " aux doubles liaisons conjuguées.

Spectre U.V. (alcool)

$\lambda_{max.}$: 258,5 mμ ε : 26.740
" : 267,5 " ε : 34.500
" : 277,5 " ε : 28.300

METHYL-4 NONATRIENE-3,5,7 OL-1 (LVIc)

$C_{10}H_{16}O = 152$

2,7g (0,014 mole) d'acétate triénique précédent (LVIb) sont chauffés à reflux pendant 1h sous atmosphère d'azote en présence d'une solution de 3g de potasse dans 15ml de méthanol distillé. On refroidit, jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave avec une solution saturée de chlorure de sodium et sèche sur carbonate de potassium. Par distillation on obtient 1,8g (85 %) d'alcool triénique attendu (LVIc).

$Eb_{0,4}$: 84-86° n_D^{25} : 1,5490

Ce produit est homogène à la chromatographie de partage en phase vapeur.

Colonne 4m50 succinate de P. E. G.

Température : 230°

Pression hydrogène : 500g

Injection : 10 µl

Spectre I. R.

bandes à 3300 et 1050 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool,
" 1640, 1613 et 1590 " aux doubles liaisons conjuguées.

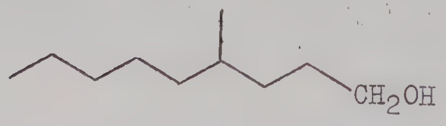
Spectre U.V. (alcool) :

$\lambda_{max.}$	: 258,5 mµ	ε : 29.330
"	: 268 mµ	ε : 38.100
"	: 277 mµ	ε : 32.150

Dinitro-3,5 benzoate : recristallisé du mélange éther-éther de pétrole léger (Eb : 35-50°). F = 100-102°.

Analyse : $C_{17}H_{18}O_6N_2$		C	H	N
	Calc. % :	58,95	5,24	8,09
	Tr. :	59,22	5,43	8,16

METHYL-4 NONANOL-1 (LVII)



$C_{10}H_{22}O = 158$

0,5g (0,0033 mole) de méthyl nonatriènol (LVIc) est hydrogéné catalytiquement dans 10ml d'acétate d'éthyle en présence d'un peu d'oxyde de platine ; après absorption de la quantité calculée d'hydrogène, on filtre le catalyseur, élimine le solvant sous vide et après distillation on obtient 0,4g de méthylnonanol (LVII)

Eb_{25} : 115-118° n_D^{24} : 1,4362

Cason, Brewer et Pippen indiquent (70) :

Eb_{17} : 115-116°,5 n_D^{27} : 1,4350

Eb_{14} : 111-112° n_D^{30} : 1,4333

Le spectre infra-rouge est identique à celui d'un échantillon authentique de méthyl-4 nonanol-1 préparé ultérieurement.

Ce produit est homogène à la C.P.P.V.
La C.P.P.V. du mélange des deux échantillons de méthyl nonanol confirme l'identité.

Colonne de 4m50 en succinate de Poly Ethylène Glycol

Température : 180°

Pression d'hydrogène : 380g.

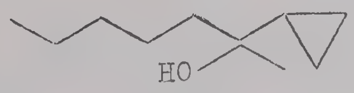
Injection : 10 µl

Allophanate : préparé selon la méthode de Schinz (66) et recristallisé du méthanol. F = 135-137°.

Le point de fusion du mélange avec l'allophanate de l'authentique préparé ultérieurement ne donne pas de dépression.

CYCLOPROPYL-2 HEPTANOL-2 (LVIII)

$C_{10}H_{20}O = 156$



On prépare une solution de Grignard à partir de 18g (0,75 mole) de magnésium sec et 115g (0,75 mole) de bromure d'amyle normal dans 150ml d'éther anhydre ; on additionne en refroidissant par un bain de glace 21g (0,25 mole) de méthyl cyclopropyl cétone dans 100ml d'éther anhydre ; on laisse 12h à température ordinaire puis chauffe à ébullition pendant 1h ; après avoir refroidi on hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium, décante, extrait à l'éther la phase aqueuse, lave avec une solution saturée de chlorure de sodium et sèche sur carbonate de potassium.

Après élimination du solvant au bain-marie on distille 32,4g (83 %) d'alcool cyclopropanique (LVIII) :

Eb_{17} : 95-96° n_D^{20} : 1,4476

Produit homogène à la C.P.P.V.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 180°

Pression hydrogène : 590g.

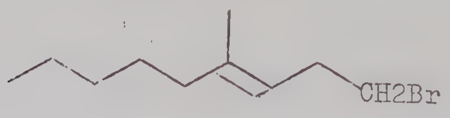
Injection : 2 µl

Spectre I.R.

bandes à 3050 et 1018 cm^{-1} attribuables au cyclopropane,
" 3450 et 1145 " " à la fonction alcool tertiaire

Analyse : $C_{10}H_{20}O$	Calc. % :	C 76,86	H 12,90
	Tr. :	76,73	12,85

BROMO-1 METHYL-4 NONENE-3 (LIXa)



$C_{10}H_{19}Br$ = 219

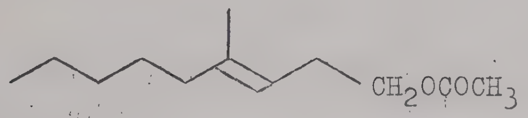
On agite énergiquement pendant 15mn à 0° avec un vibromischer 23,4g (0,15 mole) de cyclopropyl heptanol (LVIII) et 60ml d'acide bromhydrique à 48 %. On décante, extrait la phase aqueuse à l'éther de pétrole léger (Eb : 35-50°), lave au bicarbonate de sodium et à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et après distillation on obtient 26, 2g (80 %) du bromure éthylénique (LIXa) :

Eb_{17} : 115-116° $n_D^{22,5}$: 1,4738

Spectre I.R.

bande à 1665 cm^{-1} attribuable à la double liaison.

ACETOXY-1 METHYL-4 NONENE-3 (LIXb)



$C_{12}H_{22}O_2$ = 198

On chauffe à ébullition pendant 15h sous atmosphère d'azote 26,2g (0,12 mole) du bromure précédent (LIXa), 35g (0,36 mole) d'acétate de potassium anhydre et 100ml d'acide acétique distillé. On refroidit, jette dans l'eau, décante, extrait la phase aqueuse à l'éther, lave au bicarbonate de sodium et à l'eau, sèche sur sulfate de sodium. Après distillation, on obtient 21,3g (89,5 %) d'acétate éthylénique (LIXb):

$Eb_{0,3}$: 62° $n_D^{24,5}$: 1,4402

Ce produit est homogène par passage en chromatographie de partage en phase vapeur.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 180°

Pression hydrogène : 590g.

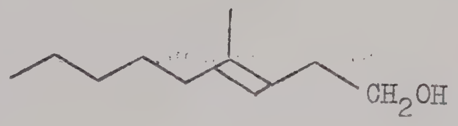
Injection : 4 µl

Spectre I.R.

bandes à 1740 et 1235 cm^{-1} attribuables à la fonction acétate,
" 1665 " " à la double liaison.

Analyse : $C_{12}H_{22}O_2$ Calc. % : C 72,68 H 11,18
Tr. : 72,44 11,14

METHYL-4 NONENE-3 OL-1 (LIXc)



$C_{10}H_{20}O$ = 156

14,9g (0,075 mole) d'acétate éthylénique précédent (LIXb) sont chauffés à reflux pendant 1h avec une solution de 15g de potasse et 70ml de méthanol. On refroidit, jette dans l'eau, neutralise par de l'acide chlorhydrique 2N, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur carbonate de potassium. La distillation donne 9,9g (85 %) d'alcool éthylénique (LIXc).

$Eb_{0,3}$: 58-59° n_D^{24} : 1,4530

Produit homogène à la C.P.P.V.

Colonne 4m50 succinate de P.E.G.

Température : 180°

Pression Hydrogène : 590g.

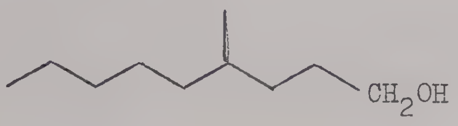
Injection : 6 µl

Spectre I.R.

bandes à 3330 et 1050 cm^{-1} attribuables à la fonction alcool primaire.
" 1665 cm^{-1} " à la double liaison.

Analyse : $C_{10}H_{20}O$ Calc. % : C 76,86 H 12,90
Tr. : 76,66 12,74

METHYL-4 NONANOL-1 "authentique" (LVII)



$C_{10}H_{22}O = 158$

6,35 g (0,0407 mole) d'alcool éthylénique précédent (LIXc) sont hydrogénés catalytiquement dans le méthanol en présence d'oxyde de platine. Après absorption de la quantité calculée d'hydrogène, on filtre, élimine le méthanol sous vide et distille.

On obtient ainsi 5,7g (89 %) d'alcool saturé correspondant (LVII).

Eb_{18} : 116-118° $n_D^{24,5}$: 1,4356

Cason, Brewer et Pippen indiquent (70) :

Eb_{17} : 115-116°,5 n_D^{27} : 1,4350

Eb_{14} : 111-112° n_D^{30} : 1,4333

Produit homogène à la C. P. P. V.

Colonne 4m50 succinate de P. E. G.

Température : 180°

Pression d'hydrogène : 380g.

Injection : 8 µl

Allophanate : préparé selon la méthode de Schinz (66) et recristallisé du méthanol. F = 136-137°.

Analyse : $C_{12}H_{24}O_3N_2$	Calc. % :	C 58,99	H 9,90	N 11,47
	Tr. :	59,31	10,05	11,56

Tableau 4

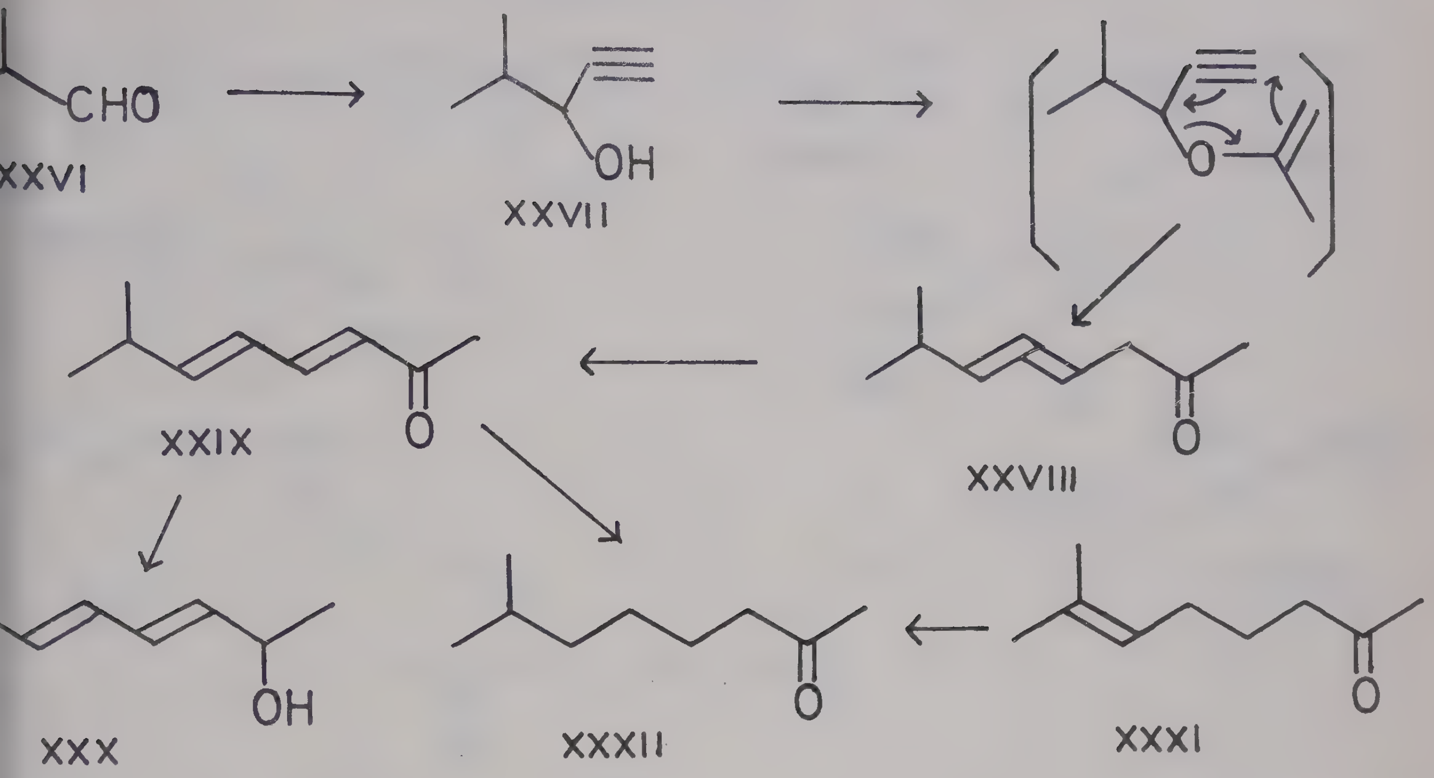


Tableau 5

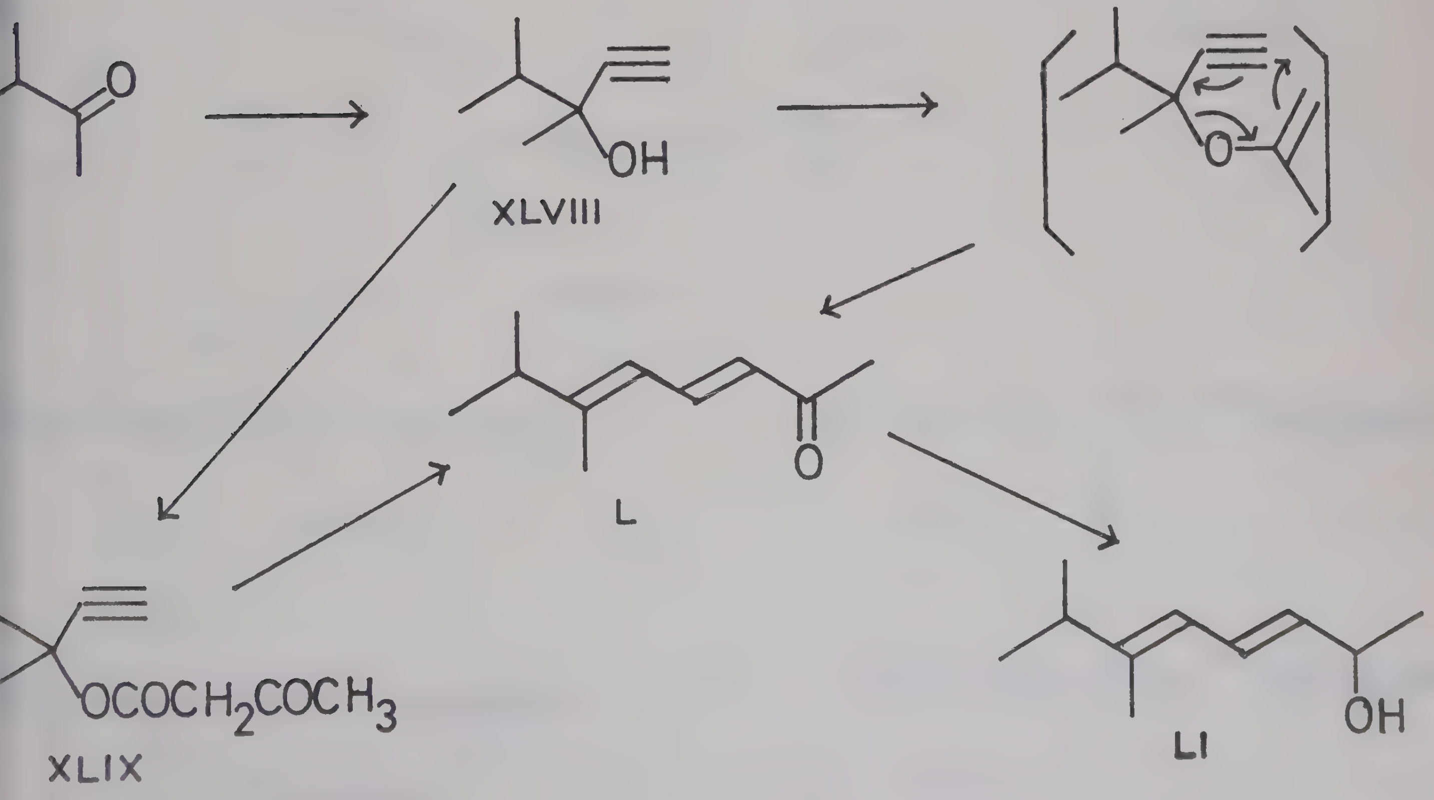
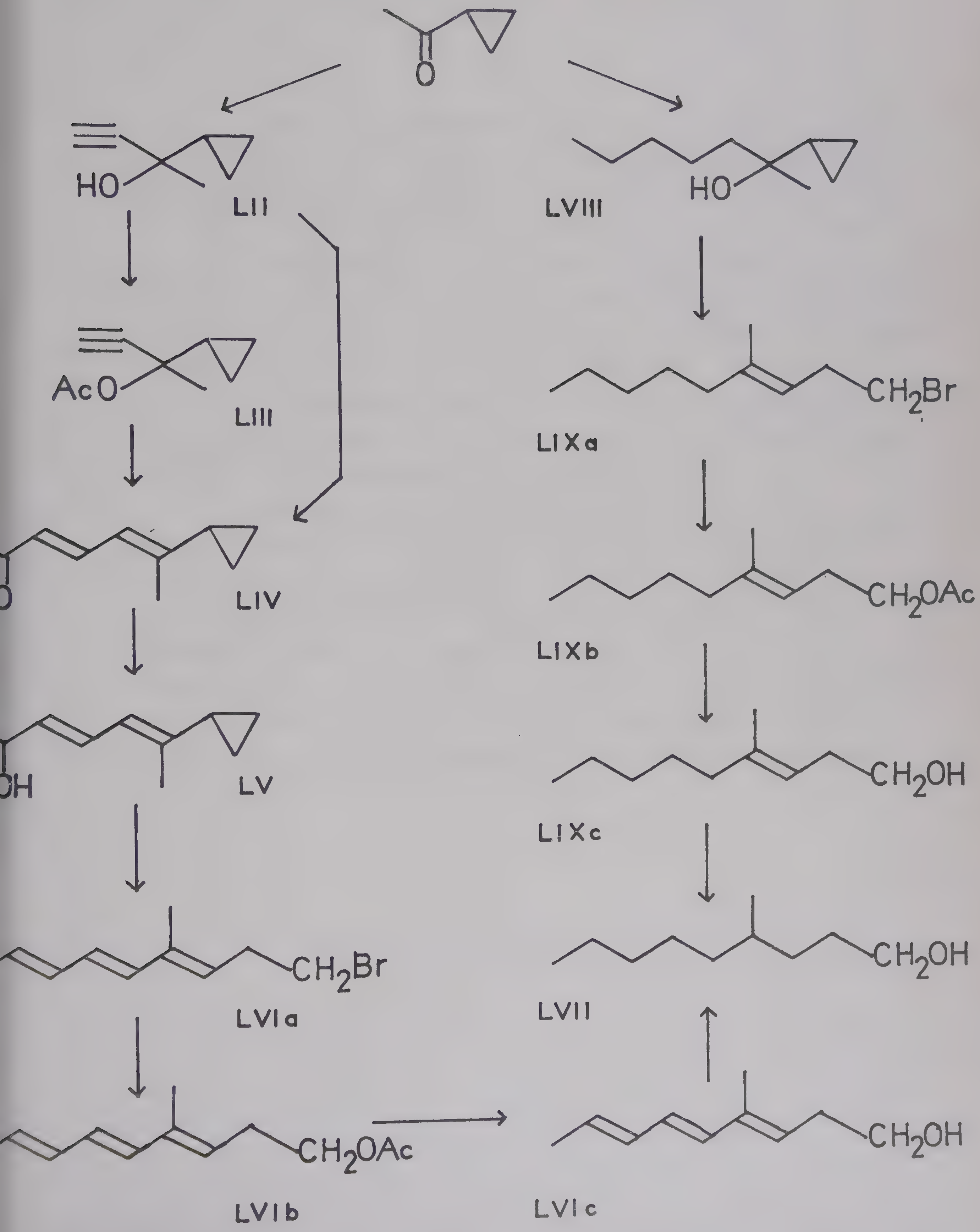


Tableau 7



O
HO
LII
AcO
LIII
LIV
OH
LV
CH_2Br
LVIa
CH_2OAc
LVIb
LVIII
HO
CH_2Br
LIXa
CH_2OAc
LIXb
CH_2OH
LIXc
CH_2OH
LVII
CH_2OH
LVIc

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. JULIA qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire pour préparer cette thèse et qui, en toutes circonstances, m'a témoigné la plus grande bienveillance.

Monsieur Sylvestre JULIA a dirigé mon travail avec beaucoup de sollicitude. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie également Monsieur le Professeur NORMANT et Monsieur le Professeur RIGAUDY de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je tiens également à remercier mes camarades de laboratoire pour l'aide amicale qu'ils m'ont apporté.

Les analyses ont été faites dans le service de Chimie Thérapeutique de l'Institut Pasteur (Madame le Professeur TREFOUEL), sous la direction de Monsieur BAGILET. Les spectres U.V. et I.R. ont été faits au laboratoire de spectrographie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (service de Mademoiselle le Professeur QUINTIN). Je les remercie tous bien vivement.

B I B L I O G R A P H I E

1 - N.KISHNER et D.KLAWIKORDOW, J.Russ.Phys.Chem.Ges., 1911,43,596 ; Chem.Zbl., 1911,2,363.

2 - P.BRUYLANTS et A.DEWAEL, Bull.Acad.Roy.Belge, 1928,14,140 .

3 - O.WALLACH, Ann.Chem., 1908,360,82.

4 - S.WINSTEIN, Experientia Supplementarum,Birkhaüser,Bâle, 1955,11,137.

5 - T.A.FAVORSKAYA et S.A.FRIDMAN, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1945,15,421 ; Chem.Abstr., 1946,40,4655.

6 - T.A.FAVORSKAYA, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1941,11,1246. Chem.Abstr., 1945,39,4047.

7 - A.T.WAGNER, N.E.WOLFF et E.S.WALLIS, J.org.Chem., 1952,17,529. L.F.FIESER et M.FIESER, Stéroïds, Reinhold Publishing Co, New-York, 1959, p.314 .

8 - A.BUTENANDT et L.A.SURANYI, Chem.Ber., 1942,75,591 .

9 - H.Q.SMITH et E.S.WALLIS, J.org.Chem., 1954,19,1628 .

10 - W.R.NES et J.A.STEELS, J.org.Chem., 1957,22,1457.

11 - S.JULIA, M.JULIA et C.HUYNH, C.R.Acad.Sci., 1958,246,3464 ; Bull.Soc.chim., 1960, p.84 et p.174 .

12 - M.JULIA, S.JULIA et R.GUEGAN, C.R.Acad.Sci., 1959,248,820 ; Bull.Soc.chim., 1960 p.1072.

13 - T.A.FAVORSKAYA, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1947,17,541; Chem.Abstr., 1948,42,1210 .

14 - T.A.FAVORSKAYA et N.V.SCHERBINSKAYA, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1953, 23,2009 ; Chem.Abstr., 1955,49,3030 .

15a- T.A.FAVORSKAYA et S.A.FRIDMAN, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1950,20,855; Chem.Abstr., 1950,44,7784 .

15b- A.ROUAULT, Communication personnelle.

16 - L.I.SMITH et S.MEKENZI, J.org.Chem., 1950,15,74.

17 - T.A.FAVORSKAYA et L.S.BRESLER, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1957,27,1179. Chem.Abstr., 1958,52,3800.

18 - W.J.CLOSE, J.amer.chem.Soc., 1957,79,1455.

19 - T.A.FAVORSKAYA et N.V.SHCHERBINSKAYA, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1950, 20,855 ; Chem.Abstr., 1950,44,9358.

20 - T.A.FAVORSKAYA et N.V.SHCHERBINSKAYA, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1953, 23,1485 et 1667 ; Chem.Abstr., 1954,48,11.358 et 13.638.

21 - T.A.FAVORSKAYA et N.V.SHCHERBINSKAYA, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1953, 23,1485 ; Chem.Abstr., 1955,49,193 .

22 - M.C.CASERIO, N.H.GRAHAM et J.D.ROBERTS, Tetrahedron, 1960,II,3,171 .

23 - M.JULIA, S.JULIA et S.Y.TCHEN, Bull.Soc.chim; 1961,p.1849.

24 - E.A.BRAUDE, Quart.Rev., 1950,4,404 .

25 - I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES, et J.T.McCOMBIE, J.chem.Soc., 1944,p.134.

26 - I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES et R.W.RICHARDSON, ibid., 1949,p.287. I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES, D.G.LEWIS et B.C.L.WEEDON, ibid; 1949,2023.

27 - H.C.BARANY, E.A.BRAUDE et J.A.COLES, ibid., 1951,p.2093.

28 - E.A.BRAUDE et C.J.TIMMONS, ibid., 1950,p.2007.

29 - Ch.D.ROBESON et A.J.CHECHAK, Chem.Abstr., 1960,54,2179.
30 - L.I.SMITH et E.R.ROGIER, J.amer.chem.Soc., 1951,73,3831.
31 - J.CASON, J.amer.chem.Soc., 1946,68,2078.
32 - L.I.SMITH et J.S.SHOWELL, J.org.Chem., 1952,17,839.
33 - S.C.BUNCE, J.amer.chem.Soc., 1955,77,6616.
34 - R.JACQUIER, J.SOULIER et J.CALMELS, Bull.soc.Chim., 1958,p.922.
35 - L.I.SMITH et E.R.ROGIER, J.amer.chem.Soc., 1951,73,3840.
36 - K.H.BUECHEL, H.D.SCHARF et F.KORTE, Chem.Abstr., 1962,56,11465.
37 - R.B.BATES, G.BUCHI, T.MATSUURA et R.R.SHAFFER, J.amer.chem.Soc., 1960,82,2327.
38 - J.H.FASSNACHT et N.A.NELSON, J.org.Chem., 1962,27,1885.
39 - S.Y.TCHEN, Thèse de Doctorat 3ème Cycle, PARIS, 1960.
40 - G.W.CANNON, R.C.ELLIS et J.R.LEAL, Organic Syntheses, 31,p.74.
41 - M.KENZIE et J.H.STOCKER, J.org.Chem., 1955,20,1695.
42 - D.F.WHYTE et A.C.COPE, J.amer.chem.Soc., 1943,65,1999.
43 - Ming-Chien CHIANG, J.Chinese chem.Soc., 1951,18,65. Chem.Abstr., 1952,46,4471 .
44 - A.C.COPE, M.CHAMBERLAIN et E.M.HANCOCK, publication annoncée par A.C.COPE, H.L.HOLMES et H.O.HOUSE, Organic Reactions, J.WILEY & Sons, Inc., New-York,1957,vol.IX,p.279.
45 - A.SMIT, Rec.Trav.chim.Pays-Bas, 1961,80,891.
46 - J.J.RITTER, J.amer.chem.Soc., 1951,73,4076.
47 - F.KORTE et D.SCHARF, Ber., 1962,95,443.
48 - J.D.BARTLESON, R.E.BURK et H.P.LANKULMA, J.amer.chem.Soc., 1946, 68,2513 .
49 - J.M.DERFER, E.E.PICKETT et C.E.BOORD, J.amer.chem.Soc., 1949,71,2482.
V.A.SLABEY, ibid., 1952,74,4928 et 4930.
L.J.BELLAMY, The Infra-red spectra of complex molécules, LONDON, Methuen &Co, Ltd.
50 - M.L.JOSIEN, C.R.Acad.Sci., 1950,231,131.
51 - A.R.H.COLE, J.chem.Soc., 1954,p.3807.
52 - H.HART et O.E.CURTIS jr, J.amer.chem.Soc., 1956,78,112.
53 - C.F.H.ALLEN, T.J.DAVIS, W.J.HUMPHLETT et D.W.STEWART, J.org.Chem., 1957,22,1291 .
M.HANACK et H.EGGENSPERGER, Liebigs Ann., 1961,648,1.
54 - H.H.GUNTHARD et L.RUZICKA, Helv.chim.Acta, 1949,32,2125.
M.ROTH, G.SAUCY, R.ANLIKER, O.JEGER et H.HEUSSER, Helv.chim.Acta, 1953,36,1908.
C.ASSELINEAU, Diss.PARIS, 1955, S.142.
M.BARBIER, E.LEDERER T.REICHSTEIN et O.SCHINDLER, Helv.chim.Acta, 1960,43,1682.
55 - A.E.GILLAM, E.S.STERN et E.R.H.JONES, An introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry, LONDON, Ed.ARNOLD,Ltd.
56 - H.BORN, R.PAPPO et J.SZMUSZKOVICZ, J.chem.Soc., 1953,p.1779.
57 - R.HOWE et F.J.McQUILLIN, J.chem.Soc., 1955,p.2423; 1956,p.2670 et 1958,p.1194.
58 - GROSSMANN, Z.phys.Chem., 1924,109,305.
K.BOWDEN, E.A.BRAUDE, E.R.H.JONES et B.C.L.WEEDON, J.chem.Soc., 1946,p.45.

59 - EVANS et A.E.GILLAM, J.chem.Soc., 1941,p.815.
K.BOWDEN, I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES et B.C.L.WEEDON, J.chem.Soc., 1946,p.39.
60 - R.HEILMANN, J.M.BONNIER et G.de GAUDEMARIS, C.R.Acad.Sci., 1957,244,1787.
61 - H.E.UNGNADE et I.ORTEGA, J.amer.chem.Soc., 1951,73,1564.
62 - A.J.BIRCH, J.chem.Soc., 1946,p.593.
63 - G.BUCHI et M.J.E.LOEWENTHAL, Proc.Chem.Soc., 1962,p.280.
64 - M.JULIA, S.JULIA et B.STALLA-BOURDILLON, C.R.Acad.Sci., 1961,253,951.
65 - G.W.H.CHEESEMANN, I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES, F.SONDHEIMER et B.C.L.WEEDON, J.chem.Soc., 1949,p.2031.
66 - H.SCHINZ et F.ZOBRIST, Helv.chim.Acta, 1952,35,2380.
67 - J.C.LUNT et F.SONDHEIMER, J.chem.Soc., 1950,p.2957.
68 - M.T.BOGERT et E.M.SLOCUM, American Perfumer, 1924,p.621. Chem.Abstr., 1924,18,1272.
69 - R.C.HUSTON et A.H.AGETT, J.org.Chem., 1941,6,123.
70 - J.CASON, P.B.BREWER et E.L.PIPPEN, J.org.Chem., 1948,13,239.
71 - J.CASON, J.amer.chem.Soc., 1944,66,1764.
72 - C.P.SMYTH et W.N.STOOPS, J.amer.chem.Soc., 1929,51,3330.
LEVENE et MARKER, J.biol.Chem., 1933,103,299.
G.L.DOROUGH, H.B.GLASS, T.L.GRESHAM, G.B.MALONE et E.E.REID, J.amer.chem.Soc., 1941,63,3100.
73 - P.BRUYLANTS, Bull.Soc.chim.belges, 1927,36,153.
74 - J.HENRY, Bull.Soc.chim.belges, 1931,40,647.
75 - S.JULIA, M.JULIA, S-Y.TCHEN et P.GRAFFIN, C.R.Acad.Sci., 1961,253,678.
76 - L.MIRAMONTES, P.AGUINACO et M.A.ROMERO, J.amer.chem.Soc., 1960, 82,6153.
77 - C.R.HAUSER et D.S.BRESLOW, Org.Synth., 1941,21,51.
78 - J.C.HAMLET, H.B.HEUBEST et E.R.H.JONES, J.chem.Soc., 1951,p.2652.
K.L.RINEHART jr, et E.G.PERKINS, Org.Synth., 37,p.39.
79 - I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES et R.RAPHAEL, J.chem.Soc., 1943,p.268 et 1944,p.136.
80 - H.H.INHOFFEN, H.POMMER et F.BOHLMANN, Ann.Chem., 1948,561,26. et 1950,569,237.
81 - E.M.SHANTZ, N.D.EMBREE et J.D.CAWLEY, J.amer.chem.Soc., 1943,65,901.
82 - J.MEUNIER, C.R.Acad.Sci., 1943,216,907; et 1948,226,128.
83 - P.ZELLER, F.BADER, H.LINDLAR, M.MONTAVON, P.MULLER, R.RUEGG, G.RYSER, G.SAUCY, S.F.SCHAEREN, U.SCHWIETER, K.STRICKER, R.TAMM, P.ZURCHER, et O.ISLER, Helv.chim.Acta, 1959,42,841.
84 - E.R.H.JONES, L.SKATTEBOL et M.C.WHITING, J.chem.Soc., 1956,p.4765.
85 - V.KRESTINSKII et V.MARIIN, Ber., 1927,60B,1866.
86 - R.MARBET et G.SAUCY, Chimia, 1960,14,362.
87 - Brevet de la Société HOFFMANN-LA ROCHE, B.P.865,478 (1961). Chem.Abstr., 1961,55,20996.
88 - B.M.MIKHAILOV et L.S.POVAROV, Zh.obshch.Khim., 1959,29,2079. Chem.Abstr., 1960,54,10851 .
89 - C.D.HURD et M.A.POLLACK, J.amer.chem.Soc., 1938,60,1905.
90 - I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES et B.C.L.WEEDON, J.chem.Soc., 1944,p.140.
91 - C.DAESSLE, H.FAVRE et H.SCHINZ, Helv.chim.Acta, 1957,40,2278.
92 - M.J.SCHLATTER, Org.Synth., Coll.vol.III, p.223.
93 - C.F.H.ALLEN, Org.Synth., Coll.vol. I, p.156.

94 - L.I.SMITH et E.R.ROGIER, J.amer.chem.Soc., 1951,73,4047.
95 - M.HANACK et H.EGGENSPERGER, Angew.Chem., 1962,74,116.
96 - I.K.SARYCHEVA, G.A.VOROBEVA, L.G.KWCHERYAVENKO et N.A.PREOBRAZHENSKII, Zh.obsch.Khim., 1957,27,2994. Chem.Abstr., 1958,52,8036.
97 - B.C.L.WEEDON et R.J.WOODS, J.chem.Soc., 1951,p.2687.
98 - Y.R.NAVES et P.ARDIZIO, Helv.chim.Acta, 1948,31,2252.
99 - T.H.VAUGHN, R.R.VOGT et J.A.NIEUWLAND, J.amer.chem.Soc., 1934,56,2120.
100 - I.N.NAZAROV, S.M.MAKIN, V.B.MOCHALIN, D.V.NAZAROVA, V.P.VINOGRADOV, B.K.KRUPTSOV, I.I.NAZAROVA et O.A.SHAVRYGINA, Dokl.Akad.NAUK S.S.S.R. 1957,114,1242. Chem.Abstr., 1958,52,2745.
101 - W.KIMEL, J.D.SURMATIS, J.WEBER, G.O.CHASE, N.W.SAX et A.OFNER, J.org.Chem., 1957,22,1611.
102 - Ch.DESCOINS, Thèse de Doctorat 3ème Cycle, PARIS, 1961.
103 - H.LINARES, Thèse d'Ingénieur-Docteur,PARIS, 1962.
104 - G.SAUCY, R.MARBET, H.LINDLAR et O.ISLER, Helv.chim.Acta, 1959,42,1945.
105 - H.D.HARTZLER, J.amer.chem.Soc., 1961,83,4990.
106 - J.H.BREWSTER et C.J.CIOTTI, J.amer.chem.Soc., 1955,77,6214.
107 - W.H.URRY, F.W.STACEY, E.S.HUYSER et O.O.JUVELAND, J.amer.chem.Soc., 1954,76,450.
108 - G.B.MALONE et E.E.REID, J.amer.chem.Soc., 1929,51,3424.
E.SPATH, M.PAILER et M.SCHMID, Ber., 1941,74,1552.
109 - A.P.GOLOVCHANSKAYA, J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1941,11,608. Chem.Abstr., 1941,35,6931.
110 - W.M.McLAMORE, M.HARFENIST, A.BAVLEY et S.Y.P'AN, J.org.Chem., 1954, 19,570.
111 - I.M.HEILBRON, E.R.H.JONES, J.T.McCOMBIE et B.C.L.WEEDON, J.chem.Soc., 1945,p.85.
112 - E.A.BRAUDE et J.A.COLES, J.chem.Soc., 1951,p.2085.
113 - A.SMAKULA, Angew.Chem., 1934,47,657.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"PHOTOSYNTHÈSE DU NOYAU CYCLOPROPANE - REVUE SUR LES COMPOSÉS CYCLOPROPANIQUES NATURELS"

Vu et approuvé
Paris, le 5 Décembre 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE